

1900.

N. 4.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN

VIERTE FOLGE.

BAND 1. HEFT 4.

DER GANZEN REIHE 306. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSbesondere VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.



LEIPZIG, 1900.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.

(Ausgegeben am 19. April 1900.)

In h a l t.

	Seite
1. G. C. Schmidt. Ueber den Einfluss der Temperatur auf das Potentialgefälle in verdünnten Gasen	625
2. L. Graetz. Ueber mechanische Bewegungen unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen	648
3. R. v. Hirsch. Störungen am kritischen Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen	655
4. St. Meyer. Bestimmung einiger Magnetisierungszahlen	664
5. St. Meyer. Ueber Atommagnetismus und Molecularmagnetismus	668
6. L. Boltzmann. Die Druckkräfte in der Hydrodynamik und die Hertz'sche Mechanik	673
7. W. Cady. Ueber die Energie der Kathodenstrahlen	678
8. L. Arons. Ueber den elektrischen Lichtbogen zwischen Metall-elektroden in Stickstoff und Wasserstoff	700
9. M. Planck. Entropie und Temperatur strahlender Wärme	719
10. P. Grützner. Ueber die elektrostatische und elektrolytische Aufzeichnung elektrischer Ströme	738
11. O. Wiedeburg. Energetische Theorie der Thermoelektrität und Wärmeleitung von Metallen	758
12. M. Eckardt. Bestimmung der Volumenänderung von Rubidium beim Schmelzen	790

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist von jetzt an Giessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

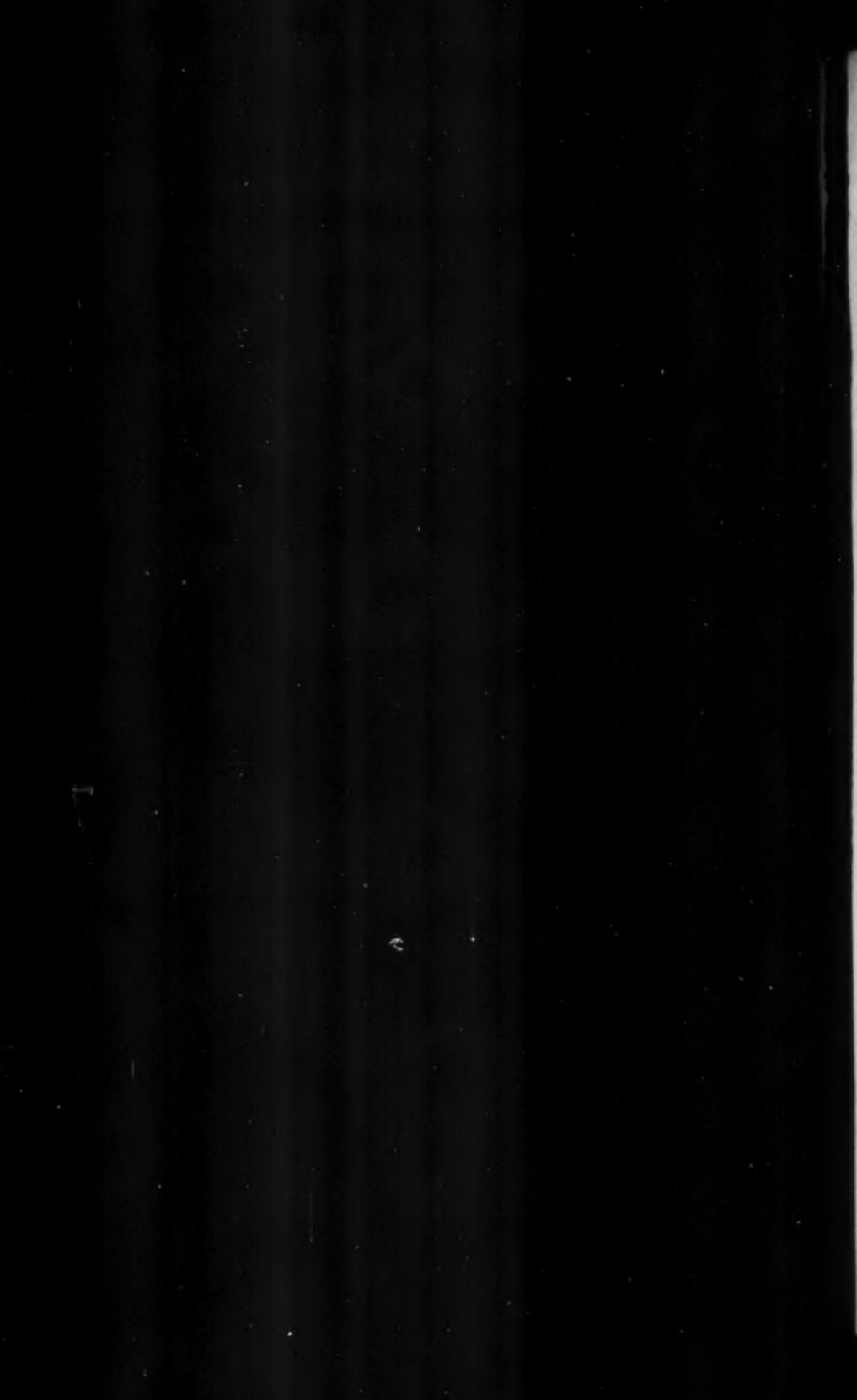
Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuziehen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahresszahl aufzuführen.

Die Verlagabuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bitte man an die Verlagabuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

1
1
1
s
n
t
s
n
l
g



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 1.

1. *Ueber den Einfluss der Temperatur
auf das Potentialgefälle in verdünnten Gasen;
von G. C. Schmidt.*

(Aus den Sitzungsber. d. physikal.-med. Societät Erlangen.)

§ 1. *Einleitung.* Die Verteilung des Energieverbrauches in verdünnten, von elektrischen Strömen durchflossenen Gasen bei gewöhnlicher Temperatur ist vielfach untersucht worden, sei es durch Messung der an verschiedenen Stellen abgegebenen Wärmemengen, sei es durch Ermittelung des Potentialgefälles. Dadurch dürften im wesentlichen die in den einzelnen Fällen maassgebenden Grössen bestimmt sein. Dagegen fehlt es noch fast vollständig an Messungen in Gasen bei höheren und tieferen Temperaturen. Die einzigen, mir bekannten hierhin gehörigen Messungen röhren von M. Pandolfi¹⁾ her. Derselbe bestimmte aber nur die Abhängigkeit des *gesamten* Entladungspotentiales zwischen den Elektroden bei den Temperaturen zwischen 20° und 110°. Ein tieferer Einblick in die Erscheinungen lässt sich aber allein durch Beobachtungen in den einzelnen Teilen der Entladung gewinnen.

Die Untersuchung der erwärmten Gase bot noch aus anderen Gründen ein besonderes Interesse. Wie von E. Wiedemann und mir²⁾ nachgewiesen, vermögen durch den Strom erregte elektroluminescirende Gase elektrische Schwingungen zu absorbiren, während der dunkle Kathodenraum sie ungehindert hindurchlässt. Der letztere verhält sich also hierin wie ein Nichtleiter. Dieses Ergebnis ist durch die Versuche von Hrn. A. Wehnelt³⁾, der nachwies, dass, wenn man eine

1) M. Pandolfi, Nuovo Cim. 5. p. 85—110. 1897; Beibl. 21. p. 778 bis 779. 1897.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 62. p. 460. 1897.

3) A. Wehnelt, Diss. Erlangen 1898; Wied. Ann. 65. p. 511. 1898.

Entladung durch den dunklen Raum erzwingt, die Entladung einen disruptiven Charakter, wie in Paraffinöl, annimmt, bestätigt worden. Wir haben somit in jeder Entladungsrohre zwei Teile scharf zu trennen, nämlich 1. die leitende positive Säule und 2. den nichtleitenden dunklen Raum.¹⁾ Aus Versuchen von Hrn. W. Hittorf²⁾ geht nun hervor, dass bereits mit 15 Chromsäureelementen noch ein starker leuchtender Durchgang der Entladung durch verdünnte Luft erzielt werden kann, wenn als Kathode eine weissglühende Kohle benutzt wird, für dunkle Entladungen genügen bereits weit geringere Spannungen. Hält man dies Ergebnis mit dem obigen zusammen, so liegt der Gedanke nahe, dass die Gase nach der Ionisation Leiter der Elektricität sind, und dass nur ein eigenständliches Hindernis an der Kathode, welches durch Erhitzung, ultraviolettes Licht etc. beseitigt werden kann, unter gewöhnlichen Umständen den Durchgang des Stromes hindert. Ist dieser Gedanke richtig, dann muss es gelingen, durch starke Erhitzung auch den dunklen Kathodenraum zu einem Leiter zu machen und dadurch alle Erscheinungen wesentlich zu vereinfachen.

Um die hier obwaltenden Beziehungen aufzuklären, wurden eine grosse Reihe von Messungen, und zwar *1. über den Potentialgradienten im positiven Licht, 2. über das Kathodengefälle, 3. über den Potentialgradienten bei der dunklen Entladung und 4. über die Gesamtpotentialdifferenz bei verschiedenen Temperaturen* ausgeführt.

§ 2. *Versuchsanordnung.* Die Methode der Messung war die von Warren de la Rue und Müller³⁾, Hittorf⁴⁾, Warburg⁵⁾ u. a. benutzte; in die von einem constanten Strom durchflossene Gasstrecke waren mehrere Platindrähte als Sonden eingesenkt. Die Potentialdifferenz zwischen den Sonden wurde mittels eines modifizirten Warburg'schen Elektrometers⁶⁾ gemessen. Als Stromquelle diente eine Batterie von 1000 Accumulatoren. In den Stromkreis waren Hittorf'sche Jodcadmium-

1) E. Wiedemann u. A. Wehnelt, *Sitzungsber. Physico-medica* 1898.

2) W. Hittorf, *Wied. Ann.* **21**. p. 135. 1884.

3) Warren de la Rue u. Müller, *Phil. Trans.* **169**. p. 165. 1873.

4) W. Hittorf, *Wied. Ann.* **20**. p. 712. 1883.

5) E. Warburg, *Wied. Ann.* **40**. p. 1. 1890; vgl. auch A. Herz, *Wied. Ann.* **54**. p. 244. 1865.

6) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, *Wied. Ann.* **66**. p. 316. 1898.

widerstände und ein Telephon zur Beurteilung der Continuirlichkeit des Stromes, sowie ein Spiegelgalvanometer eingeschaltet. Zum Erwärmen der Entladungsrohre diente ein gut mit Asbest ausgefütterter eiserner Kasten. Aus demselben ragten nur die beiden Enden mit den Elektroden und die Quecksilber-näpfchen, in welche die oberen Enden der Sonden tauchten, heraus. Ein Glimmerfenster erlaubte die Erscheinungen in der Entladungsrohre zu verfolgen. Die Temperaturen wurden an einem im Kasten befindlichen Thermometer abgelesen; Messungen wurden erst angestellt, wenn die Temperatur einige Zeit bis auf $1-2^{\circ}$ constant blieb.

Die Untersuchung blieb auf *Stickstoff* beschränkt. Zur Darstellung desselben wurde eine Lösung von Ammoniumnitrit durch Erhitzen zersetzt und das sich entwickelnde Gas in einem Glasgasometer aufgefangen. Um Spuren von Kohlensäure, Sauerstoff und den Wasserdampf zu entfernen, wurde es durch Kalilauge, Pyrogallussäure und schliesslich über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd geleitet.

Die zu untersuchende Entladungsrohre wurde mehrere Male abwechselnd ausgepumpt und mit Stickstoff gefüllt, während sie gleichzeitig ca. 6 Stunden auf ungefähr 300° erhitzt wurde, um möglichst allen Wasserdampf von den Wänden zu entfernen. Die letztere Vorsichtsmaassregel war wichtig, da es nur so gelang, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Die Pumpe enthielt gefettete Hähne und Schiffe, sodass im Lauf der Zeit durch Verdampfen der Kohlenwasserstoffe kleine Verunreinigungen im Stickstoff auftraten.

Die Versuche wurden teils bei constantem Druck, teils bei constanter Dichte des Gases angestellt. Zu dem letzteren Zweck war möglichst nahe an der Entladungsrohre ein Capillar-hahn angebracht; war derselbe geschlossen, so blieb die Gas-dichte constant, wurde er geöffnet und dadurch die Verbindung zwischen der Entladungsrohre und den grossen Gefässen der Pumpe hergestellt, so blieb der Druck während des Erhitzens nahezu unverändert.

§ 3. Aenderung der Spectralscheinungen bei sehr grossen Stromstärken, wobei auch die Temperatur des Gases stark steigt. Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur ein constanter Strom durch die Entladungsrohre bei einem solchen Druck geschickt;

dass eine ungeschichtete Entladung auftrat. Die Kathode war mit bläulichem Licht bedeckt, das positive Licht sah rot aus und zeigte die bekannten Stickstoffbanden. Wurde die Stromstärke stark gesteigert, so nahm das rote positive Licht eine prachtvoll orangene Farbe an. Der Charakter des Spectrums änderte sich nicht wesentlich; im letzteren Fall war nur das gelbe Band bedeutend intensiver, doch blieb selbst bei den grössten angewandten Stromstärken die Kannellirung erhalten. Messungen über den Potentialgradienten im orangefarbenen Licht waren leider nicht möglich, da die Kathode ausserordentlich rasch zerstäubte und die Entladungsröhre sehr heiss wurde.

Diese wohl noch nicht beschriebene Erscheinung entspricht nicht der bisher beim Stickstoff sonst beobachteten Thatsache, dass Steigerung der Stromdichte die violetten Teile des Spectrums besonders stark anregt. Schaltet man vor die Entladungsröhre eine Funkenstrecke und steigert man dadurch die Stromdichte, so wird das vorher rote Spectrum blau. In den engen Teilen einer Geissler'schen Röhre leuchtet der Stickstoff blau, in den weiten rot. Das eben beschriebene Resultat zeigt indes, dass hierbei nicht die Stromdichte das Maassgebende ist, sondern dass wir es wahrscheinlich mit einer ganz anderen Form der Anregung zu thun haben. Dass durch letztere die Spectren völlig verändert werden können, zeigt sich besonders schön bei vielen Metallämpfen.¹⁾

§ 4. Änderung der Erscheinungen im positiven Licht beim Erhitzen. Wir beschreiben jetzt die Veränderungen, welche eine Erhitzung bis zu 300° C. in den Entladungsröhren hervorruft, und zwar bei constanter Dichte, aber veränderlichem Druck.

Bei gewöhnlicher Temperatur füllt das rote Licht beinahe die ganze Röhre aus; der dunkle Trennungsraum trennt dasselbe von dem violetten Kathodenlicht, welches bei einem bestimmten Druck die Kathode nur halb bedeckt. Beim Erhitzen bis 130° zog sich das positive Licht zurück, der dunkle Raum wurde grösser und das rote positive Licht zerfiel in einzelne Schichten, die sich an die Sonden anlegten. Dieselben waren

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Sitzungsber. d. physikal.-med. Societät. Erlangen 1898.

schlecht ausgebildet und waren voneinander durch dunkle Räume getrennt. Bei Steigerung der Stromstärke wurden die Schichten intensiver und grösser. Wurde noch weiter erhitzt, so wurde die ganze Röhre dunkel, nur an der Anode und Kathode befanden sich noch kleine Lichtfünkchen. Die Erscheinung hatte das Aussehen, wie wenn bei sehr hohen Drucken die Entladung eben durch die Röhre zu gehen beginnt. Bei engen Röhren treten die Veränderungen erst bei höheren Temperaturen auf als bei weiten, und sind die Schichten viel besser ausgebildet. Offenbar spielt hierbei die Stromdichte eine Rolle. Vielfach bildeten sich auch Schichten zwischen den Sonden aus.

Ganz ähnliche Erscheinungen treten bei constantem Druck auf.

Aus den Beobachtungen ergibt sich somit: *Sowohl bei constantem Druck, als auch bei constanter Gasdichte zerfällt bei gesteigerter Temperatur das ungeschichtete positive Licht in Schichten, die durch Steigerung der Stromstärke grösser, verwaschener und heller werden.¹⁾ Bei noch höheren Temperaturen zieht sich das positive Licht nach der Anode hin zurück, sodass schliesslich die Entladung eine dunkle wird.*

Dass diese letztere Erscheinung nicht davon herrührt, dass bei diesen hohen Temperaturen die Gase nicht mehr zu leuchten vermögen, geht deutlich daraus hervor, dass, sobald man eine Funkenstrecke vor die Entladungsrohre schaltet, die ganze Röhre schön leuchtet.²⁾

1) Vgl. W. Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 113. 1884.

2) Eine andere Ansicht scheint Hr. W. Hittorf (Wied. Ann. 19. p. 14. 1883) zu haben, da derselbe schreibt: „Durch besondere Versuche habe ich mich auch überzeugt, dass alle Gase, welche diese hohen Wärmezustände angenommen haben, gute Leiter der Elektricität bei der schwächsten Spannungsdifferenz sind, und dass sie beim Durchgange des Stromes nicht mehr Spectra der ersten Ordnung geben. *Es ist hier die Temperatur erreicht, in welcher diese von Plücker und mir beschriebenen Spectra unmöglich werden.*“ Hätte Hr. Hittorf eine Funkenstrecke vor seine Entladungsrohre geschaltet, so hätten wahrscheinlich auch seine Gase geleuchtet. Das Verschwinden des roten positiven Lichtes röhrt nicht daher, dass die Gase nicht mehr zu leuchten vermögen, sondern dass die Form der Entladung eine andere geworden ist. Eine definitive Entscheidung, ob diese letztere Ansicht die richtige ist, sollen spätere Versuche geben.

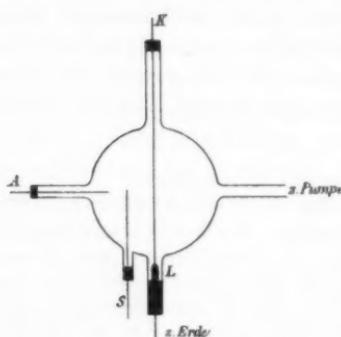
§ 5. *Änderungen der Erscheinungen an der Kathode beim Erhitzen.* Sehr auffällige Veränderungen zeigt das Glimmlicht, wenn man bei constantem Druck erwärmt.

Bekanntlich wächst bei constanter Temperatur mit wachsender Stromstärke die Länge des Glimmlichtes, während seine Dicke solange unverändert bleibt, als der Draht noch nicht ganz mit Glimmlicht bedeckt ist, und solange bleibt auch, wie Hr. W. Hittorf¹⁾ zuerst und später Hr. Warburg²⁾ gezeigt haben, das Kathodengefälle ungeändert. Hat das Glimmlicht sich über die ganze Kathode verbreitet, so wächst bei weiter gesteigerter Stromesintensität die Dicke des Glimmlichtes und gleichzeitig das Kathodengefälle. Mit zunehmendem Druck wird das Glimmlicht kleiner und bedeckt schliesslich die Kathode nur an der Spitze.

Erhöhung der Temperatur wirkt nun genau dasselbe wie Erhöhung der Stromstärke. Bei constanter Gasdichte, also wenn der Druck zunimmt infolge der Erwärmung, kann unter besonders günstigen Umständen die Zunahme des Druckes den Temperatureinfluss compeniren, sodass grössere Veränderungen nicht wahrzunehmen sind. Bei constantem Druck wächst das Glimmlicht stets bei Erhöhung der Temperatur, selbst,

wenn die Stromstärke unverändert bleibt, und bedeckt schliesslich die ganze Kathode, zugleich flutet es weiter vom Draht ab.

Dies wurde noch durch Versuche bestätigt, bei denen die Kathode durch einen elektrischen Strom erhitzt wurde (vgl. nebenstehende Figur). An eine Kugel von 7 cm Durchmesser waren 4 Röhren



angeschmolzen. In die eine war die Anode *A* eingekittet, in die andere die Kathode *K*, welche in ihrem unteren Ende aus einem dünnen Platiniridiumdraht bestand, der durch einen an-

1) W. Hittorf, l. c.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 31. p. 545. 1887.

gelötenen Kupferstab L straff gespannt war. Der letztere tauchte in Quecksilber, welches mit der Erde in Verbindung stand. Die Anode führte zu dem einen Pol einer 20-plattigen Influenzmaschine, deren anderer Pol ebenfalls mit der Erde in Verbindung stand. Sobald nun durch eine besondere Batterie, deren eines Ende zur Erde abgeleitet war, der Kathodendraht erwärmt wurde, wurde das Glimmlicht länger und breiter. S ist eine Sonde, welche bei späteren Versuchen Verwendung fand. Ueber die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle Auskunft. In derselben bedeuten p den Druck in Millimetern, T die Temperatur des Drahtes, L die Länge des Glimmlichtes und R.-Gl. schwache Rotglut.

Tabelle I.

p	T	L	p	T	L
115	20° C.	18 mm	17	20° C.	29 mm
115	R.-Gl.	16	17	R.-Gl.	45
38	20° C.	17	6	20° C.	35
38	R.-Gl.	21	6	R.-Gl.	50
26	20° C.	22	3	20° C.	40
26	R.-Gl.	30	3	R.-Gl.	65

Aus den Versuchen ergiebt sich: *Eine Steigerung der Temperatur der Kathode bewirkt, dass das Glimmlicht sich weiter ausdehnt, und zwar um so mehr, je geringer der Druck ist. Die Steigerung der Temperatur hat also denselben Einfluss wie Steigerung der Stromesintensität.*

§ 6. *Aenderungen des Potentialgradienten bei cyclischen Veränderungen der Temperatur.* Ist der Stickstoff sorgfältig gereinigt, so bleibt der Gradient auch bei geschlossenem Strom längere Zeit constant. Zum Belege hierfür möge folgende Tabelle dienen, in welcher p den Druck des Gases in Millimeter Quecksilber, i die Stromstärke in Ampère, L die Entfernung zwischen den beiden Elektroden, n die Nummer der Sonde von der Anode an gerechnet, V die Potentialdifferenz zwischen den beiden Sonden, G den entsprechenden Potentialgradienten und Π die Gesamtpotentialdifferenz zwischen den Elektroden bedeuten. Die benutzte Röhre enthielt 5 Sonden, die beiden Elektroden waren 3,5 cm lange und 1 mm dicke

Platindrähte. Die letzte (5.) Sonde befand sich im dunklen Raum.

Tabelle II.

$2 R = 4,4$ cm. $L = 20,5$ cm. $i = 0,000\ 22$ Amp. $p = 1,95$ mm. $T = 16^\circ$ C.

Gleich nach Stromschluss				Nach 1 Stunde Stromdurchgang			
n	V	G	H	n	V	G	H
1,2	147,5	39,9	770 Volt	1,2	147,4	39,9	770 Volt
2,3	167,6	39,7	770	2,3	166,6	39,5	770
3,4	169,6	38,6	770	3,4	169,6	38,6	770
4,5	133,5	26,7	770	4,5	133,5	26,7	770

Die Röhre wurde nun drei Stunden auf 300° C. erhitzt und nach dem Abkühlen wiederum der Potentialgradient gemessen. Es ergab sich:

Tabelle III.

n	V	G	H
1,2	138,1	37,3	720 Volt
2,3	157,2	37,3	720
3,4	161,0	36,6	720
4,5	107,7	21,6	720

Wie aus den Tabellen II und III hervorgeht, entspricht bei cyklischer Veränderung der Temperatur bei gleichen Stromstärken nicht mehr der gleiche Wert des Gradienten. Die Erklärung hierfür dürfte darin zu suchen sein, dass im Lauf der Zeit namentlich beim Erhitzen sich noch Wasserdampf von den Wandungen des Entladungsrohres entwickelt und von den eingefetteten Hähnen sich Kohlenwasserstoffe frei machen. Ganz wird sich dieser Fehler niemals eliminiren lassen. In den folgenden Tabellen habe ich nur solche Beobachtungsreihen berücksichtigt, bei denen das Gesamtpotential nach dem Erhitzen bis auf 2 Proc. mit dem vor dem Erhitzen übereinstimmte.¹⁾

1) Auch Hr. A. Herz (Wied. Ann. 54. p. 252. 1895) erwähnt, dass selbst das sorgfältigst gereinigte Gas in den Apparaten mit der Zeit durch Loslösung gasförmiger Bestandteile, sei es von den Rohrwandungen, sei es von den Elektroden, verunreinigt wird.

§ 7. Änderungen des Potentialgradienten im positiven Licht mit der Stromstärke bei höheren Temperaturen. Von den Herren C. A. Mebius¹⁾ und A. Herz²⁾ ist nachgewiesen, dass der Gradient im positiven ungeschichteten Licht mit wachsender Stromstärke abnimmt, und zwar geradlinig, ein Ergebnis, welches Hr. E. Wiedemann und ich³⁾ bestätigt haben. Um zu sehen, ob dieser Satz auch bei höheren Temperaturen gilt, wurden mit verschiedenen Röhren und bei verschiedenen Drucken diesbezügliche Versuche angestellt. Ueber die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle Auskunft:

Tabelle IV.

Ungeschichtet. $T = 14^\circ$ C.				Ungeschichtet. $T = 48^\circ$ C.			
i	V	G	H	i	V	G	H
Amp.			Volt	Amp.			Volt
$1,42 \cdot 10^{-4}$	107,4	29,0	640	$1,64 \cdot 10^{-4}$	98,7	26,9	600
3,03	104,7	28,3	640	2,13	98,6	26,7	600
4,64	102,8	27,8	660	4,15	95,8	25,8	620
5,86	100,8	27,8	690	5,1	93,2	25,2	630
11,10	96,0	25,9	950	9,98*	91,0	24,6	810

Ungeschichtet. $T = 72^\circ$ C.				Schichten (wenig intensiv). $T = 128^\circ$ C.			
i	V	G	H	i	V	G	H
1,97	90,4	24,4	580	2,08	41,9	11,4	460
2,92	86,9	23,5	580	2,80	38,1	10,3	470
4,26	85,1	23,1	600	4,17	36,6	9,9	490
6,35	82,6	22,3	670	6,17	36,6	9,9	540
9,32*	86,9	23,5	760	9,32	41,9	11,3	620

Bei der ersten Beobachtungsrohre nimmt der Gradient mit der Stromstärke ab, und zwar geradlinig, sodass wir mit Herz setzen können

$$v = v_0 - b(i - i_0),$$

wo v_0 den Gradienten für $i = i_0$ und b eine von i unabhängige Grösse bedeutet, nämlich die Abnahme des Gradienten für die

1) C. A. Mebius, Wied. Ann. 54. p. 537. 1895.

2) A. Herz, Wied. Ann. 54. p. 249. 1895.

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 66. p. 316. 1898.

Zunahme 1 der Stromstärke, das ist für 1 Milliampère Stromzunahme.

Bei der zweiten und dritten Beobachtungsreihe nimmt der Gradient ebenfalls ab, und zwar wie früher zunächst geradlinig und parallel mit der ersten Geraden, d. h. *b ist bei allen drei Beobachtungsreihen gleich gross, also unabhängig von der Temperatur, während v_0 mit der Temperatur abnimmt.* Nur der letzte, mit einem * versehene Wert fällt vollständig heraus.

Dies konnte entweder daher röhren, dass die Kathode sich vollständig mit Licht bedeckt hatte, wodurch ihr Entladungspotential und hierdurch auch der Gradient im positiven Licht grösser geworden war, oder dass schon Schichtung eingetreten war, die aber dann so verwaschen sein musste (vgl. § 4), dass sie als solche nicht zu erkennen war. Thatsächlich lagerte sich an den Sonden intensiveres Licht an; da aber zwischen denselben noch eine Lichtbrücke sich ausspannte, so erschien die Entladung bei oberflächlicher Betrachtung eher als eine ungeschichtete, als eine geschichtete.

Um die erstere Annahme zu prüfen, wurde mit einem Rohr, dessen Kathode nur wenig über eine Glasröhre hinausragte und infolge dessen schon bei verhältnismässig geringen Stromstärken vollständig mit Licht bedeckt war, eine Reihe von Messungen über das Kathodenpotential und den Gradienten im positiven Licht angestellt. Ueber die Resultate giebt die folgende Tabelle Auskunft. i bedeutet in derselben die Stromstärke, G der Gradient im positiven Licht und K das Kathodenpotential.

Tabelle V.

$R = 4,4$ cm. $L = 20,5$ cm. $p = 1,34$ mm. $T = 48^{\circ}$ C.

i	G	K	i	G	K
0,000164 Amp.	45,5	180 Volt	0,00109 Amp.	42,5	240 Volt
0,000186	45,3	190	0,00140	41,3	270
0,000302	44,6	210	0,00240	38,6	280

Trotzdem also das Kathodengefälle mit steigender Stromstärke zunimmt, nimmt der Gradient im positiven ungeschichteten Licht mit wachsender Stromstärke ab, und zwar geradlinig ab.

Der Gradient in der positiven leuchtenden Säule ist also unabhängig von dem Kathodengefälle.

Es bleibt somit nur die zweite Erklärung für die oben erwähnte Erscheinung übrig; dass tatsächlich bei geschichteter Entladung die obige geradlinige Beziehung zwischen Stromstärke und Gradient nicht mehr gilt, davon habe ich mich durch eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen überzeugt. Sobald eine Entladung geschichtet oder dunkel ist, steigt im allgemeinen der Gradient mit wachsender Stromstärke. Es röhrt dies daher, dass mit wachsender Stromstärke die Schichten, also die Orte des grössten Energieverbrauches, breiter und verwaschener werden, eventuell auch neue Schichten auftreten, während die dunklen Räume zwischen ihnen sich zusammenziehen. Für diesen Fall ergiebt sich keine einfache Beziehung zwischen Stromstärke und Gradient, wie zu erwarten ist, da die Erscheinungen sich ändern. Ich beschränke mich daher darauf als Beleg für den obigen Satz die folgenden beiden Beobachtungsreihen mitzuteilen.

Tabelle VI.

$L = 19$ cm. $2R = 3$ cm. $p = 2,89$ mm. $T = 106^\circ$ C. Geschichtet.

i	G	i	G	i	G
0,00038 Amp.	18,7	0,00053 Amp.	23,4	0,00166 Amp.	40,7
0,00046	21,3	0,00066	30,3	0,00246	43,7

$L = 19$ cm. $2R = 3$ cm. $p = 5,4$ mm. $T = 330^\circ$ C. Dunkel.

i	G
0,00046 Amp.	16,2
0,00091	19,2
0,00284	27,6

Bei anderen Drucken ergab sich das Nämliche wie oben; b nimmt mit abnehmendem Gasdruck etwas ab¹⁾, ist aber auch hier unabhängig von der Temperatur. Entladungsröhren von anderem Durchmesser zeigten dasselbe Verhalten, nur er-

1) A. Herz, Wied. Ann. 54. p. 350. 1895.

gab sich eine bedeutende Abnahme von b mit zunehmendem Röhrenhalbmesser.¹⁾

§ 8. Änderung des Potentialgradienten mit der Temperatur im positiven ungeschichteten Licht bei konstanter Gasdichte. Es wurden mit verschiedenen Röhren eine Anzahl von Messungen über den Potentialgradienten im positiven, ungeschichteten Licht bei geschlossenem Hahn, also bei konstanter Gasdichte angestellt. Ueber die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle Auskunft:

Tabelle VII.

2 $R = 4,4$ cm. $L = 20,5$ cm. $p = 1,48$ mm.²⁾

T	i	V	G	H
10° C.	0,00034 Amp.	155,6	42,1	790 Volt
36	0,00034	155,5	42,1	780
60	0,00034	155,8	42,2	770
74	0,00034	155,6	42,1	760

2 $R = 4,4$ cm. $L = 20,5$ cm. $p = 3,06$ mm.

13° C.	0,00034 Amp.	262,6	71,0	1010 Volt
35	0,00034	261,0	70,9	990
54	0,00034	262,8	71,0	940
73	0,00034	262,5	71,0	830

2 $R = 2,2$ cm. $L = 17$ cm. $p = 2,42$ mm.

12° C.	0,00088 Amp.	107,5	59,7	1010 Volt
65	0,00088	109,2	60,7	960
90	0,00088	109,0	60,6	920
145	0,00088	103,9	57,7	820
180	0,00088	108,5	60,3	830

Aus der Tabelle lässt sich entnehmen: *Der Gradient im positiven, ungeschichteten Licht ist bei konstanter Gasdichte unabhängig von der Temperatur.*

Messungen mit anderen Entladungsrohren ergaben dasselbe Resultat. Höhere Temperaturen als die in der Tabelle

1) Th. Homen, Wied. Ann. 28. p. 201. 1889.

2) p ist der bei Beginn des Versuches, also bei 10° C., abgelesene Druck. Dasselbe gilt von den beiden anderen Beobachtungsreihen. Natürlich nahm beim Erhitzen der Druck zu.

angegebenen konnten leider nicht verwendet werden, da die ungeschichtete Entladung in Schichten zerfiel und bei noch höheren Temperaturen sich in eine dunkle umwandelt.

§ 9. Änderung des Potentialgradienten mit der Temperatur im positiven ungeschichteten Licht bei constantem Druck. Aus Versuchen von den Herren Th. Homen¹⁾ und A. Herz geht hervor, dass der Gradient im positiven ungeschichteten Licht mit zunehmendem Druck zunimmt, aber langsamer, als der Druck wächst. Hält man dies Ergebnis mit dem eben gefundenen zusammen, dass der Gradient bei constanter Gasdichte unabhängig von der Temperatur ist, so war zu erwarten, dass *beim Erwärmen unter constantem Druck der Gradient abnehmen würde, und zwar langsamer als die Gasdichte. Die Versuche, von denen ich nur einige wenige anführe, bestätigten dies.*

Tabelle VIII.

2 R = 4,4 cm. L = 20,5 cm. p = 1,48 mm.

T	i	V	G	II
10° C.	0,00034 Amp.	155,6	42,1	790 Volt
25	0,00034	151,2	40,8	770
46	0,00034	147,0	39,8	740

2 R = 4,4 cm. L = 20,5 cm. p = 3,06 mm.

13° C.	0,00029 Amp.	271,5	73,2	1030 Volt
43	0,00029	253,5	68,6	910
76	0,00029	242,1	65,5	780

2 R = 2,2 cm. L = 17 cm. p = 2,42 mm.

12° C.	0,00088 Amp.	107,5	59,7	1010 Volt
38	0,00088	105,0	58,6	930
61	0,00088	103,8	57,7	870

§ 10. Einfluss der Temperatur auf das Kathodenpotential.

Von W. Hittorf²⁾ ist nachgewiesen, dass das negative Glimmlicht bei der Zunahme der Stromstärke sich stetig über eine gewisse Fläche der Kathode ausbreitet. Solange ihm dies

1) Th. Homen, Wied. Ann. 20. p. 743. 1883.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 748. 1883.

möglich ist, bleibt seine Dicke wie seine Spannungsdifferenz so gut wie unverändert. Sobald jedoch die ganze Kathode damit bedeckt ist, flutet es mit wachsender Stromstärke geradlinig weiter, und gleichzeitig steigt seine Spannungsdifferenz.

Um das Verhalten des Glimmlichtes, falls die Kathode nicht ganz bedeckt ist, bei höheren Temperaturen zu untersuchen, wurde in eine 30 cm lange und 5 cm dicke Röhre eine Aluminiumkathode von 15 cm Länge und 2 mm Durchmesser eingekittet. Die Röhre wurde in dem eisernen Kasten erwärmt und die Beziehung zwischen Stromstärke und Kathodenpotential bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Es ergab sich:

Tabelle IX.

 $p = 5 \text{ mm.}$

T	i	Kathodenpotential	Π
14° C.	0,00018	234,4	370
	0,00032	234,4	370
	0,0018	230,1	390
	0,0022	231,5	430
83° C.	0,00020	227,6	320
	0,00032	229,4	320
	0,0018	234,4	380
	0,0022	234,4	410
150° C.	0,00020	230,1	290
	0,00032	234,3	290
	0,0018	234,4	300
	0,0022	231,4	310

Die Kathode war selbst bei den grössten Stromstärken höchstens ungefähr zur Hälfte mit Glimmlicht bedeckt. Das Kathodengefälle von 234 Volt stimmt gut mit der von Hrn. Warburg¹⁾ für Platinkathoden gefundenen Zahl von 232 Volt überein. Aus der Tab. IX geht hervor: *Das Kathodengefälle ist, solange die Kathode noch nicht ganz bedeckt und nicht bis zur Weissglut erhitzt ist, unabhängig von der Temperatur.* Bei

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 9. 1890.

noch höheren Temperaturen (bis 250° C.) ergab sich das Nämliche.

Dieses Ergebnis bestätigten auch einige mit Hülfe des § 5 beschriebenen Apparates (vgl. Figur) angestellte Versuche, bei denen durch einen Nebenstrom die Kathode erhitzt wurde. Um das Kathodenlicht, welches längs des Drahtes hin- und herflackerte und dadurch jede Messung unmöglich machte, an einer Stelle festzuhalten, wurde die Anode bis dicht an die Kathode geschoben. Zwischen beiden befand sich eine bis auf die Spitze in Glas gehüllte Sonde. Es ergab sich bei 15 mm bei gewöhnlicher Temperatur ein Kathodenpotential von 230,5 Volt und, als der Draht auf ca. 600° erhitzt wurde, von 236,8 Volt, also auch hier so gut wie unabhängig von der Temperatur. Dieses Ergebnis, welches noch durch andere Messungen bestätigt wurde, stimmt mit der von Hrn. Hittorf gefundenen Thatsache überein, dass erst dann das Kathodenpotential sinkt, wenn die Kathode weissglühend ist.

Es wurde noch eine Reihe von Messungen über das Kathodenpotential bei verschiedenen Temperaturen mit einer kurzen Elektrode, die von vornherein ganz mit Glimmlicht bedeckt war, angestellt. Ueber die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle Auskunft. *K* bedeutet Kathodenpotential. Die übrigen Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Tabelle X.
2 R = 4 cm. L = 20,5 cm. p = 0,96 mm.

T	i	K	II	T	i	K	II
12° C.	0,00016	300,3	1080	93° C.	0,00011	280,5	790
	0,00027	317,7	1010		0,00019	284,0	820
	0,00069	388,4	1010		0,00033	302,4	880
	0,00144	521,3	1020		0,00070	360,2	850
	0,00237	656,3	1010		0,00118	407,4	840
223° C.	0,00018	302,0	380	310° C.	0,00017	301,4	370
					0,00032	311,5	370
					0,00051	345,9	410
					0,00084	389,0	510
					0,00189	520,1	600
					0,00096	394,5	490
					0,00190	522,1	590

Aus der Tab. X geht hervor: *Steigert man die Stromstärke, nachdem die Kathode schon ganz bedeckt ist, so nimmt das Kathodenpotential zu, und zwar geradlinig mit der Stromstärke zu.* Eine Formel von der Gestalt: $v = v_0 + b i$, wo b eine Constante bedeutet, stellt alle Beobachtungen dar. Die Geraden für die verschiedenen Temperaturen laufen ziemlich parallel miteinander, die kleinen Abweichungen hiervon röhren wohl nur davon her, dass bei höheren Temperaturen noch Wasserdampf sich von den Wänden freimacht und dadurch der Stickstoff verunreinigt wird.

Es wurden noch eine grosse Anzahl von ähnlichen Messungen mit verschiedenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Da sich aus denselben Neues nicht ergab, so übergehe ich dieselben.

§ 11. *Einfluss der Stromstärke auf den Gradienten bei der dunklen Entladung.* Wie schon § 4 beschrieben, ist die Entladung bei höheren Temperaturen eine dunkle. Der Gradient ist dann sehr klein, ändert sich aber ziemlich beträchtlich mit der Stromstärke, wie die Tab. XI zeigt. Länge war 19 cm, Dicke gleich 3 cm. i bedeutet Milliampère.

Tabelle XI.

$p = 2,16 \text{ mm}$ $T = 200^\circ \text{ C.}$			$p = 2,16 \text{ mm}$ $T = 310^\circ \text{ C.}$			$p = 5,4 \text{ mm}$ $T = 330^\circ \text{ C.}$		
i	G	H	i	G	H	i	G	H
0,151	14,5	560	0,182	16,2	600	0,204	16,2	510
0,204	16,9	580	0,236	19,5	620	0,404	19,2	550
0,381	20,5	620	0,364	20,5	630	1,261	27,6	670
0,959	25,2	680	0,670	22,0	635			
			1,291	25,6	650			

Aus diesen Zahlen ergiebt sich:

1. *Mit wachsender Stromstärke nimmt der Gradient zu.*
2. *Das Anwachsen des Gradienten mit der Stromstärke ist ein ziemlich starkes.* Wächst z. B. die Stromstärke um das 10 fache, so nimmt der Gradient ungefähr um das Doppelte zu.

Die dunkle Entladung zeigt also ein ganz anderes Verhalten als die leuchtende Lichtsäule. Während für letztere der Satz gilt, dass der Gradient mit wachsender Stromstärke

abnimmt, findet bei der dunklen Entladung ein Annähern an das Ohm'sche Gesetz statt.

Eine besondere Untersuchung muss zeigen, ob nicht bei noch höheren Temperaturen das Ohm'sche Gesetz für Gasentladungen gültig ist. Es würde, falls dies der Fall ist, die Elektricitätsleitung in Gasen bei gewöhnlicher Temperatur aus der Superposition zweier Vorgänge bestehen, von denen der eine dem Ohm'schen Gesetz gehorcht, der andere aber einem anderen Gesetz folgen müsste. Dies aufzuklären, soll die Aufgabe einer demnächst erscheinenden Arbeit sein.

§ 12. *Verteilung des Energieverbrauches bei der dunklen Entladung.* Es wurde eine Reihe von Messungen über die Potentialgradienten bei der dunklen Entladung an verschiedenen Stellen der Röhre angestellt. Die benutzten Röhren hatten zu dem Zweck fünf Sonden. Von den Messungen teile ich nur die mit der Röhre $L = 20,5$ cm, $2R = 4,4$ cm mit. In der nachfolgenden Tab. XII bedeutet K das Kathodenpotential. In der ersten Columne stehen die Nummern der Sonde, von der Anode an gerechnet, in der zweiten der entsprechende Gradient.

Tabelle XII.

$p = 4,22 \quad T = 105^\circ \text{C.}$ $\Pi = 420 \text{ V.} \quad K = 160 \text{ V.}$ $i = 0,00032 \text{ Amp.}$		$p = 4,86 \quad T = 162^\circ \text{C.}$ $\Pi = 450 \text{ V.} \quad K = 195 \text{ V.}$ $i = 0,00032 \text{ Amp.}$		$p = 5,51 \quad T = 220^\circ \text{C.}$ $\Pi = 510 \text{ V.} \quad K = 195 \text{ V.}$ $i = 0,00032 \text{ Amp.}$	
1,2	18,3	1,2	20,0	1,2	22,3
2,3	11,9	2,3	12,9	2,3	16,1
3,4	8,2	3,4	8,5	3,4	10,2
4,5	6,6	4,5	6,9	4,5	8,4

$p = 3,05 \quad T = 107^\circ \text{C.}$ $\Pi = 490 \text{ V.} \quad K = 255 \text{ V.}$ $i = 0,00032 \text{ Amp.}$		$p = 3,05 \quad T = 153^\circ \text{C.}$ $\Pi = 450 \text{ V.} \quad K = 260 \text{ V.}$ $i = 0,00032 \text{ Amp.}$		$p = 3,05 \quad T = 211^\circ \text{C.}$ $\Pi = 440 \text{ V.} \quad K = 260 \text{ V.}$ $i = 0,00032 \text{ Amp.}$	
1,2	19,1	1,2	16,2	1,2	15,5
2,3	12,4	2,3	10,6	2,3	10,4
3,4	7,5	3,4	6,8	3,4	6,8
4,5	6,4	4,5	6,2	4,5	6,0

$p = 2,29$	$T = 150^{\circ} \text{ C.}$	$p = 2,66$	$T = 220^{\circ} \text{ C.}$
$II = 430 \text{ V.}$	$K = 370 \text{ V.}$	$II = 430 \text{ V.}$	$K = 350 \text{ V.}$
$i = 0,00034 \text{ Amp.}$		$i = 0,00034 \text{ Amp.}$	
1,2	4,1	1,2	4,3
2,3	3,0	2,3	3,2
3,4	1,8	3,4	1,9
4,5	1,6	4,5	1,7
<hr/>		<hr/>	
$p = 1,48$	$T = 143^{\circ} \text{ C.}$	$p = 1,48$	$T = 210^{\circ} \text{ C.}$
$II = 420 \text{ V.}$	$K = 370 \text{ V.}$	$II = 420 \text{ V.}$	$K = 370 \text{ V.}$
$i = 0,00034 \text{ Amp.}$		$i = 0,00034 \text{ Amp.}$	
1,2	3,8	1,2	2,6
2,3	3,0	2,3	2,1
3,4	1,7	3,4	1,4
4,5	1,5	4,5	1,0

Die 1. bis 3., 7. und 8. Beobachtungsreihe beziehen sich auf den Gradienten bei konstanter Gasdichte, die übrigen bei constantem Druck.

Aus der Tabelle geht hervor:

1. *Bei konstanter Gasdichte nimmt der Gradient mit der Temperatur zu.*

2. *Bei constantem Druck nimmt der Gradient mit der Temperatur ab.*

3. *Der Gradient nimmt von der Anode nach der Kathode zu ab.¹⁾*

4. *Der Gradient ist ungefähr proportional der Entfernung von der Kathode.* Dividirt man z. B. den Gradienten durch die Entfernung der Mitte zwischen den beiden Sonden von der Kathode, so erhält man bei der ersten Beobachtungsreihe Zahlen, die zwischen 1,1 bis 1,4 und bei der dritten Beobachtungsreihe Zahlen, die zwischen 1,3 bis 1,7 schwanken. Ob diese Regel strenge gilt, müssen noch weitere Versuche, bei denen die Entfernung zwischen den Sonden kleiner ist als wie bei den bisher angewandten Röhren, zeigen.

§ 13. *Einfluss der Temperatur auf die Gesamtpotentialdifferenz.* Aus den im Vorhergehenden mitgeteilten Erschei-

1) Dies Ergebnis hat W. P. Graham (Wied. Ann. 64. p. 76. 1898) für den dunklen Raum bereits gefunden.

nungen und den dabei gemessenen Gradienten lässt sich ein Schluss auf die Änderung der Gesamtpotentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden mit der Temperatur ziehen. Da der Gradient im positiven ungeschichteten Licht und der an der Kathode, solange dieselbe nicht vollständig bedeckt ist, unabhängig von der Temperatur ist, und nur das positive Licht beim Erwärmen sich zurückzieht, so nimmt die Gesamtpotentialdifferenz anfangs langsam ab, um, sobald das positive Licht ganz verschwunden ist, auf sehr kleine Werte zu sinken. Für den weiteren Verlauf der Erscheinungen sind zwei Fälle zu beachten. Bleibt die Dichte constant, wobei der Gradient bei der dunklen Entladung mit der Temperatur zunimmt, so steigt die Gesamtpotentialdifferenz. Ist der Druck constant, wobei der Gradient mit der Temperatur abnimmt, so nimmt die Gesamtpotentialdifferenz ab, bis die Kathode ganz bedeckt ist und dadurch ein plötzlicher Sprung in dem Kathodengefälle auftritt. In beiden Fällen haben wir also einen Umkehrpunkt. Messungen, von denen ich nur einige mittheile, bestätigen dies.

Tabelle XIII.

Bei konstanter Dichte. $2R = 3$ cm. $L = 19$ cm.

T	p	Π	T	p	Π
20° C.	6,7 mm	1340 Volt	20° C.	4,2 mm	1185 Volt
60	7,7	1320	55	4,7	1155
140	9,4	1190	114	5,5	1000
175	10,1	1020	171	6,3	890
230	11,3	930	210	6,7	830
290	12,7	unstetig	260	7,5	800
			300	8,1	790
			340	8,6	800
$i = 0,0019$			$i = 0,0019$		
19° C.	2,34 mm	1010 Volt	19° C.	1,3 mm	800 Volt
61	2,7	960	60	1,5	760
111	3,0	770	129	1,8	600
196	3,6	580	186	2,0	540
244	4,0	560	239	2,3	490
280	4,4	585	271	2,4	495
319	4,6	590	300	2,5	520
			363	2,8	600
$i = 0,0609$			$i = 0,0006$		

Aus dieser Tabelle und einer grossen Anzahl anderer Messungen geht hervor: *Mit steigender Temperatur nimmt die Gesamtpotentialdifferenz anfangs langsam, dann rasch ab, erreicht ein Minimum, um dann wieder zu steigen.*

Aus einer graphischen Darstellung, einer Reihe von Messungen wurden die folgenden Minimumspotentiale Π' und die zugehörigen Temperaturen t abgelesen. In der folgenden Tabelle stehen noch die Anfangspotentiale unter A verzeichnet.

Tabelle XIV.

Röhre I: $2R = 3$ cm. $L = 14$ cm.			Röhre II: $2R = 4,4$ cm. $L = 20,5$ cm.		
A	t	Π'	A	t	Π'
1185 Volt	290° C.	790 Volt	685 Volt	220° C.	490 Volt
1010	244	560	590	170	425
800	237	495			

Röhre III: $2R = 2,2$ cm. $L = 17$ cm.		
A	t	Π'
1330 Volt	176° C.	1060 Volt
1010	150	840
910	110	740

Aus dieser Tabelle lässt sich entnehmen:

Das Minimum des Potentials liegt bei einer und derselben Röhre bei einer um so niedrigeren Temperatur, je geringer das Anfangspotential, oder, was dasselbe ist, je geringer der Anfangsdruck ist.

Je nach dem Rohr liegt das Minimum bei einer verschiedenen Temperatur. Bei Röhre I nahm z. B. das Potential von 1010 Volt ab, um bei 244° C. seinen geringsten Wert von 560 Volt zu erreichen; bei Röhre III nahm das Potential nur von 1010 Volt bei 20° C. bis 840 Volt ab bei 150° C. Es bedarf noch einer eingehenden Untersuchung, ob hier nur die Enge der Röhre eine Rolle spielt, oder ob die Länge der Kathode von Einfluss ist.

Sehr verwickelt sind die Curven, welche die Beziehung zwischen Gesamtpotentialdifferenz und Temperatur bei constantem Druck darstellen. Im grossen und ganzen besitzen sie dasselbe Aussehen wie die bei constanter Dichte, doch schneidet häufig die eine die andere. Ich verzichte daher darauf, meine diesbezüglichen Messungen mitzuteilen. Neues lässt sich aus denselben nicht entnehmen.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung hat Hr. P. Ewers¹⁾ den Schluss gezogen, dass das Minimumpotential oder der Umkehrdruck U direct proportional sei der mittleren Weglänge λ der Moleküle, also $U/\lambda = \text{const.}$ Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass diese Regel keine allgemeine Geltung haben kann. Denn erhitzt man eine Entladungsrohre bei constanter Dichte, wobei sich die mittlere Weglänge nicht ändert, so tritt bei einer bestimmten Temperatur ein Minimumpotential ein, und zwar bei einem verhältnismässig hohen Druck; U/λ ist also gross. Ein ähnliches Minimumpotential lässt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur durch Auspumpen erreichen. In diesem Fall ist U klein; U/λ ist also klein. Es beweist dies unzweifelhaft, dass diese beiden Grössen nicht in dem nahen Zusammenhang miteinander stehen, wie Hr. Ewers angenommen hat. Ich beabsichtige hierüber mit anderen Gasen noch einige Messungen anzustellen.

§ 14. *Schluss.* Die vorliegende Untersuchung, welche unternommen wurde, um einen allgemeinen Ueberblick über die Aenderung der Erscheinungen mit der Temperatur und die dabei in Betracht zu ziehenden Grössen zu gewinnen, kann natürlich nicht als eine endgültige Lösung aller sich neu aufdrängenden Fragen angesehen werden. Sie weist aber mit Bestimmtheit darauf hin, dass bei höheren Temperaturen eine Reihe von bei gewöhnlicher Temperatur auftretenden Complicationen wegfallen, sodass es nicht ausgeschlossen erscheint, dass man auf diesem Wege zu einfachen Gesetzen gelangen kann.

Die dunkle Entladung, die bei höheren Temperaturen auftritt, scheint die normale zu sein, wie ja auch schon Faraday die Entladung überhaupt als eine „dunkle“ bezeichnete. Jeden-

1) P. Ewers, Wied. Ann. 69. p. 191. 1899; vgl. auch H. Ebert, l. c. 67. p. 608. 1899.

falls ergiebt sich aus der vorliegenden Untersuchung, dass das rote positive Licht mit der Stromüberführung nichts zu thun hat. Wahrscheinlich lagern sich bei gewöhnlicher Temperatur über den Strom noch Wellen, die beim Erhitzen verschwinden. Nur die letzteren rufen das Luminescenzlicht hervor.

Auffällig ist, dass bei Steigerung der Stromstärke bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch der Stickstoff ebenfalls sehr stark erhitzt wurde, das rote positive Licht *nicht* verschwand (§ 3), wie beim gewöhnlichen Erhitzen, sondern im Gegenteil intensiver wurde. Diesen Punkt müssen noch weitere Versuche aufklären.

Resultate.

1. Sowohl bei constantem Druck, als auch bei constanter Gasdichte zerfällt bei gesteigerter Temperatur das ungeschichtete positive Licht in Schichten, die durch Steigerung der Stromstärke grösser, verwaschener und heller werden. Bei noch höheren Temperaturen zieht sich das positive Licht nach der Anode hin zurück, sodass schliesslich die Entladung eine dunkle wird.
2. Eine Steigerung der Temperatur der Kathode bewirkt, dass das Glimmlicht sich weiter ausdehnt und zwar um so mehr, je geringer der Druck ist. Die Steigerung der Temperatur hat also denselben Einfluss, wie Steigerung der Stromintensität.
3. Der Gradient in der positiven leuchtenden Säule ist unabhängig von dem Kathodengefälle.
4. Der Gradient im positiven, ungeschichteten Licht ist bei constanter Gasdichte unabhängig von der Temperatur.
5. Beim Erwärmen unter constantem Druck nimmt der Gradient im positiven, ungeschichteten Licht ab, und zwar langsamer als die Gasdichte.
6. Das Kathodengefälle ist, solange die Kathode noch nicht ganz bedeckt und nicht bis zur Weissglut erhitzt ist, unabhängig von der Temperatur.
7. Steigert man die Stromstärke, nachdem die Kathode schon ganz bedeckt ist, so nimmt das Kathodenpotential zu, und zwar geradlinig mit der Stromstärke zu.
8. Mit wachsender Stromstärke nimmt der Gradient bei der dunklen Entladung zu.

9. Bei constanter Gasdichte nimmt der Gradient mit der Temperatur bei der dunklen Entladung zu.

10. Bei constantem Druck nimmt der Gradient bei der dunklen Entladung mit der Temperatur ab.

11. Der Gradient nimmt von der Anode nach der Kathode bei der dunklen Entladung ab und zwar ist der Gradient ungefähr proportional der Entfernung von der Kathode.

12. Mit steigender Temperatur nimmt die Gesamtpotentialdifferenz zwischen den Elektroden anfangs langsam, dann rasch ab, erreicht ein Minimum, um dann wieder zu steigen.

13. Das Minimum des Potentiales liegt bei einer und derselben Röhre bei einer um so niedrigeren Temperatur, je geringer das Anfangspotential, oder, was dasselbe ist, je geringer der Anfangsdruck ist.

Erlangen, Physikal. Institut, 1. December 1899.

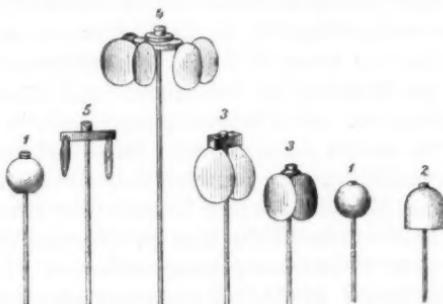
(Eingegangen 19. Februar 1900.)

**2. Ueber mechanische Bewegungen unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen;
von L. Graetz.**

1. Die in evakuirten Röhren auftretenden Rotationen von leicht beweglichen Körpern unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen werden vielfach als Beweis für die Hypothese der geschleuderten Teilchen angesehen. Bei Röntgenstrahlen liessen sich solche Rotationen bisher nicht erzeugen, was zuweilen als Beweis dagegen angesehen wird, dass auch diese aus geschleuderten Teilen bestehen. Indes beobachtet man in Crookes'schen Röhren beim allmählichen Evacuiren, dass die Rotation von passend aufgesetzten Körpern schon sehr bald anfängt, lange ehe noch merkliche Kathodenstrahlen auftreten. In den käuflichen Röhren sind auf die beweglichen Glasglocken etc. häufig Figuren aus phosphorescirender Masse aufgetragen. Man findet nun, dass die Glocke bereits rotirt, ehe noch diese Figuren phosphoresciren, sodass also darnach die Kathodenstrahlen nicht unbedingt zur Rotation notwendig sind. Mit der Ausbildung kräftiger Kathodenstrahlen wird allerdings die Rotation bedeutend lebhafter. Evacuirt man aber weiter, so beobachtet man, dass, wenn das Vacuum sehr hoch getrieben wird, die Rotationen aufhören, obwohl immer noch kräftige Kathodenstrahlen vorhanden sind, die das Glas und die gemalten Figuren zu lebhafter Phosphorescenz bringen. Es ergiebt sich daraus, dass diese mechanischen Bewegungen schon eintreten, ehe merkliche Kathodenstrahlen vorhanden sind und wieder aufhören, während noch starke Kathodenstrahlen existiren, sodass also die Erklärung dieser Rotationen jedenfalls nicht eine so einfache sein kann, dass der Stoss der bewegten Teile der Kathodenstrahlen die Rotation hervorbringt.

2. Es lassen sich nun aber auch durch passende Anordnungen bei Röntgenstrahlen sehr leicht derartige Rotationen hervor-

bringen und der Mechanismus, durch welchen diese zu stande kommen, lässt sich vollständig aufklären, sodass man dadurch, da in evacuirten Röhren dieselben Bedingungen herrschen, auch die Erklärung für die Bewegungen unter Kathodenstrahlen gewinnt. Bisherige Versuche, etwaige Bewegungen unter dem Einfluss der Röntgenstrahlen zu finden, verliefen negativ. Es wurden Radiometer den Strahlen ausgesetzt¹⁾ und die Flügel rotirten nicht nur nicht, sondern es fand sogar eine Hemmung schon vorhandener Bewegungen statt, was offenbar auf elektrostatischer Anziehung beruht und auch so gedeutet wurde.²⁾ Bei den Versuchen, über die hier berichtet wird, wurden leichte Körper aus dielektrischer Substanz, Paraffin, Schwefel, Ebonit drehbar auf



Spitzen aufgesetzt. Sie wurden zum Teil in der Form von Kugeln wie in der Figur, Nr. 1, angewendet, wobei die Kugel in der Richtung des verticalen Durchmessers durchbohrt und die Bohrung oben durch ein Achathütchen verschlossen wurde. Es wurden ferner glockenförmige Körper (Figur, Nr. 2) benutzt, dann Körper, die aus zwei parallelen, verticalen hängenden runden Scheiben aus dem Dielectricum bestanden, die an einem Querstück aus Ebonit befestigt waren, in dessen Mitte ein Achat sass (Figur, Nr. 3), oder endlich Körper, die eine Reihe von Scheiben speichenförmig an einem Mittelstück trugen, welches durch den Achat auf die Spitze gesetzt wurde (Figur, Nr. 4). Die letzteren Formen der Körper eignen sich zur Projection der Be-

1) Gossart u. Chevallier, Compt. rend. 122. p. 316. 1896.

2) J. R. Rydberg, Compt. rend. 122. p. 715. 1896; Fontana u. Umani, Rendic. Acc. Lincei (5) 5. p. 170. 1896.

wegungen, welche bei Kugeln und Glocken nicht ohne weiteres möglich ist. Man kann auch metallische Scheiben (Figur, Nr. 5) an einem isolirenden Querstück aufsetzen. Diese verhalten sich im wesentlichen ebenso, wie die dielektrischen. Dagegen mit ganz metallischen Körpern (ohne Isolation zwischen den einzelnen Teilen) gelingen die Versuche nicht.

Bringt man diese Körper, auf eine Nadelspitze aufgesetzt, zwischen zwei Condensatorplatten und bringt zwischen den Platten durch eine Hochspannungsbatterie oder eine Influenzmaschine ein constantes elektrisches Feld hervor, so bleiben die Körper in Ruhe. Sobald man aber durch eine Röntgenröhre Strahlen in dieses Feld hineinwirft, beginnen die Körper zu rotiren und rotiren so lange, als die Bestrahlung dauert. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob die Strahlen von der Seite oder von oben oder von unten in das Feld hineingeworfen werden. Der Sinn der Rotation ist unbestimmt und hängt von der Anfangstendenz ab. Die Körper können sowohl in dem einen Sinne, wie im andern Sinne rotiren. Am einfachsten wird der Versuch so angestellt, dass man den Inductionsapparat selbst, mit dem man die Röntgenröhre betrübt, zur Erzeugung des constanten Feldes in der Weise benutzt, dass man die Röntgenröhre mit den Condensatorplatten verbindet. Dann überwiegt die Spannung des Oeffnungsstromes auch an den Condensatorplatten und das Feld verhält sich wie ein constantes. Bei diesem Versuch waren Condensatorplatten von der Grösse, wie sie die Kohlrausch'schen Condensatoren besitzen, angewendet. Die Röntgenröhre hatte dabei also immer einen nicht kleinen Abstand von dem drehbaren Körper. Die Erscheinung erwies sich als ein Analogon zu den von Quincke¹⁾ entdeckten Rotationen von Körpern in dielektrischen Flüssigkeiten, die von Heydweiller²⁾ erklärt sind. Es lassen sich die Bewegungen aus dieser Theorie vollständig ableiten³⁾, da die Luft durch Röntgenstrahlen ionisiert, etwas leitend wird, und sich also ganz wie eine der Flüssigkeiten bei den Quincke'schen Versuchen verhält.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 59. p. 417. 1896.

2) A. Heydweiller, Verh. phys. Ges. 16. p. 32. 1896.

3) L. Graetz, Ann. d. Phys. 1. p. 530. 1900.

3. Wenn man aber die Condensatorplatten kleiner nimmt, etwa von 5 cm Durchmesser, so beobachtet man zwar an den ganz dielektrischen Körpern immer noch, dass der Sinn der Rotation ein beliebiger ist, aber wenn man den Körper, der aus zwei verticalen Kupferscheiben mit verbindendem isolirenden Querstück besteht, in das Feld bringt, und die Strahlen von der Seite in das Feld dringen lässt, so kehrt sich die Richtung der Rotation um mit der Umkehrung des Feldes. Man findet leicht, dass auf die Richtung der Rotation die Stellung der Röntgenröhre einen Einfluss hat. Bezeichnet man eine von den beiden gleichen Condensatorplatten als I, die andere als II, und sieht man von I nach II hin, so kann die Röntgenröhre rechts oder links stehen. Steht sie rechts, so ergiebt sich, wenn I positiv, II negativ geladen ist, eine Drehung entgegengesetzt dem Uhrzeiger, bei Umkehrung des Feldes dreht sich die Richtung der Rotation um. Bringt man die Röntgenröhre links an, so findet bei der ersten Richtung des Feldes Rotation im Uhrzeigersinn, bei der zweiten gegen den Uhrzeiger statt. Die verschiedenen Fälle lassen sich in der Weise zusammenfassen, dass die Rotation immer von der positiv geladenen Platte über die Röntgenröhre zur negativ geladenen Platte geht. Lässt man die Röntgenstrahlen nicht von der Seite, sondern von oben in das Feld fallen, so bleibt der Sinn der Drehung wieder unbestimmt, wenn die ebene Antikathode genau senkrecht über der Mitte des drehbaren Körpers liegt; ist sie etwas nach rechts oder links gestellt, so findet wieder die Drehung in dem oben festgestellten Sinne statt.

Dass die Lage der Röntgenröhre einen Einfluss auf die Rotation hat, führt naturgemäss dazu anzunehmen, dass die Ladung, die die Wand der Röntgenröhre besitzt, den Rotations-sinn mit bestimmt. Diese Wand ist immer negativ geladen und sie muss also die positiv geladenen Teile des drehbaren Körpers, welche der positiv geladenen Condensatorplatte gegenüberliegen, anziehen. Dadurch erklärt sich die Richtung der Rotation in jedem Falle. Dass dieser Einfluss nur auf den metallischen Körper, nicht auch auf die dielektrischen stattfindet, kann dann nur daher röhren, dass, wenn die durch Leitung positiv geladene Scheibe der Röntgenröhre sich zudreht,

sie noch durch Influenz stärker positiv wird. Die Ladung wird dann bei der Weiterbewegung durch die Leitung neutralisiert und die Rotation dauert an. Bei den dielektrischen Körpern ist die Influenzwirkung geringer und daher bleibt der Sinn der Rotation unbestimmt. Wenn das richtig ist, so muss man aber auch bei dielektrischen Körpern einen bestimmten Sinn der Rotation erzwingen können, wenn man nur die Röntgenröhre näher an dieselben bringt. Das ist in der That der Fall und die Erscheinungen sind, wenn man sie allein, ohne die vorhergehenden Erklärungen betrachtet, sehr auffallend. Es wurde zu dem Zwecke die eine Platte des Kohlrausch'schen Condensators entfernt und an ihre Stelle eine kleine Kugel angebracht. Der drehbare Körper befand sich zwischen Kugel und Platte. Man kann nun die Röntgenröhre nahe an den Körper heranbringen und es lässt sich nun bei allen drehbaren Körpern, den leitenden sowohl wie den dielektrischen, den Sinn der Rotation durch Umkehrung des Feldes umkehren. Die Rotation geht auch hierbei immer von dem positiv geladenen Teile des Condensators über die Röntgenröhre zum negativ geladenen.

4. Indes sind hiermit die Erscheinungen noch nicht auf die einfachste Form gebracht. Man braucht nämlich schliesslich gar keinen geladenen Condensator, um die Rotation hervorzubringen, sondern es genügt, wenn man die drehbaren Körper einfach in der Luft in der Nähe der Röntgenröhre so aufstellt, dass sie bestrahlt werden. Die Rotation findet dann in sehr lebhafter Weise statt und zwar zunächst so, dass der Sinn der Drehung völlig unbestimmt bleibt, dass die Körper sowohl in dem einen Sinne als in dem anderen rotiren. Wenn man will, hat man hierin das vollständige Analogon zur Rotation von Körpern unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen, nur dass letztere eben bloss in den evakuirten Röhren, diese aber in freier Luft vor sich gehen. Wollte man aber auch hieraus auf directen Stoss von geschleuderten Teilchen schliessen, so würde man irren. Es zeigt sich nämlich, dass die Rotation aufhört, wenn man beliebige Substanzen, durch welche die Röntgenstrahlen hindurchgehen, zwischen die Röntgenröhre und den drehbaren Körper bringt. Stellt man eine Ebonitscheibe oder eine abgeleitete oder eine isolirte Aluminiumplatte dazwischen,

so ist es nicht möglich, die Rotation zu erzeugen. Es beweist das, dass die Rotationen hierbei noch auf demselben Grunde beruhen, wie vorher. Durch die Strahlen wird die Luft in der Nähe des drehbaren Körpers leitend gemacht. Das Glas der Röntgenröhre selbst ist negativ elektrisch. Dadurch wird nun ein Teil der Elektricität durch Leitung auf den Körper übertragen und durch die Abstossung der gleichnamigen Elektricitäten beginnt die Rotation. Sie wird dauernd aufrecht erhalten dadurch, dass die Ladungen des Körpers auf der entgegengesetzten Seite wieder durch Leitung fortgeführt werden.

Man kann auch hierbei, bei diesen freien Rotationen, den Sinn der Drehung nach Belieben bestimmen und ändern, wenn man in der Nähe der Röhre seitlich von dem drehbaren Körper in passendem Abstand einen Metallstab isolirt oder nicht isolirt, aufstellt. Schon ein eisernes Stativ, durch welches man etwa die Spitze tragen lässt, auf der die Körper sitzen, genügt zu diesem Zweck. Es dreht sich dann der Körper immer in der Richtung von dem Stab zur Röntgenröhre, sodass man durch Umstellen des Stabes auch die Rotationsrichtung ändert. Der Stab wird hierbei durch Influenz von der Röntgenröhre zunächst positiv elektrisch und man hat daher denselben Fall, der oben bei dem Condensator erörtert wurde.

5. Weitere Consequenzen dieser Erscheinungen einer folgenden Mitteilung vorbehaltend, möchte ich zum Schluss nochmals auf die Rotationen in Crookes'schen Röhren zurückkommen. Es ist die Ansicht kaum abzuweisen, dass auch dort die Bewegungen einfach auf elektrostatischer Abstossung der geladenen Teile des Körpers und der Zerstreuung dieser Ladung durch Leitung beruhen. Die Kathodenstrahlen führen ihre negative Elektricität dem Körper zu und laden dessen zunächst liegende Teile. Diese werden von der Kathode abgestossen und durch die Leitung des Gases in der evakuirten Röhre verlieren sie dann ihre Ladung, sodass die Rotation nicht zum Stillstand kommt, sondern dauernd fortgeht. Dadurch, dass man die Kathodenstrahlen durch den Magneten auf gewisse Partien des Körpers bringen kann, kann man die Richtung der Rotation beeinflussen. Die Rotationen treten aber bei passender Anbringung des rotirenden Körpers schon auf, noch bevor Kathodenstrahlen sich merklich entwickeln. Man

hat dann eben auch schon von der Kathode ausgehend negative Teile, nur mit geringerer Geschwindigkeit, von der Anode ausgehend positive, welche die gegenüberliegenden Teile laden und damit die Abstossung hervorbringen. Wird das Vacuum in einer Crookes'schen Röhre sehr hoch, sodass die Leitung des Gases in derselben sehr gering wird, so wird die auf dem drehbaren Körper erzeugte Ladung nicht mehr zerstreut und Rotationen finden dann nicht mehr statt.

Versuche, ebensolche Bewegungen mit ultraviolettem Licht und Radiumstrahlen zu erhalten, sind bisher nicht von Erfolg gewesen, im letzteren Falle vermutlich wegen der geringen Stärke des Präparates.

München, Phys. Inst. d. Univ., Februar 1900.

(Eingegangen 22. Februar 1900.)

**3. Störungen am kritischen Punkt
von reinen Flüssigkeiten und Mischungen;
von R. v. Hirsch.**

Die am kritischen Punkt von reinen Stoffen und Gemischen beobachteten Erscheinungen haben zu einer Reihe von Auffassungen Anlass gegeben, welche die einfache Theorie von van der Waals-Andrews verwerfen und in den Ideen von de Heen¹⁾, Galitzine²⁾, Battelli³⁾ ihren schärfsten Ausdruck finden. Diese scheinbaren Anomalien sind, wie besonders Gouy⁴⁾ und Kuenen⁵⁾ gezeigt haben, durch Störungen veranlasst, welche in diesem Gebiete deshalb einen so bedeutenden Einfluss ausüben, weil hier die Aenderung des specifischen Volumens mit dem Druck ($d v / d p = \infty$) wird.

Da sich im Lauf hierher gehöriger Experimente einige Ergänzungen und Aenderungen der bisherigen Darstellungen dieser Einflüsse als nötig ergeben haben, so soll deren Theorie im Anschluss an die genannten Arbeiten im Folgenden gegeben werden. Die erwähnten Versuche, die bereits bei den citirten Autoren in ähnlichen Formen zu finden sind, wurden mit sorgfältig gereinigtem Aether ausgeführt, der vor der Benutzung mehrmals über Natrium destillirt worden war. Der selbe befand sich in zugeschmolzenen Glasröhren, die zur Entfernung von Luft stets an der Pumpe geschlossen wurden. Die Heizung geschah durch Dämpfe von Dimethylanilin, welches unter regulirbarem Druck zum Sieden gebracht, eine geeignete Temperatur constant zu erhalten und mit wechselnder Geschwindigkeit zu verändern gestattete.

1) P. de Heen, Bull. de l'acad. Belge (3) **24**. p. 96 u. p. 267. 1892;
25. p. 14 u. p. 695. 1893; **27**. p. 580. 1894.
2) B. Galitzine, Wied. Ann. **50**. p. 521. 1893.
3) A. Battelli, Ann. chim. et phys. (6) **29**. p. 400. 1893.
4) Gouy, Compt. rend. **115**. p. 720. 1892; **116**. p. 1289. 1893;
121. p. 201. 1895.
5) J. P. Kuenen, Comm. of the Lab. of Phys. Leiden, Heft 1, 4,
8, 11, 13, 17; Arch. Néerl. (2) **1**. p. 22, 270, 274, 277, 331, 342. 1898.

I. Reine Substanzen.

Der Betrachtung zu Grunde gelegt sei eine Erhitzung bei constantem Volumen (isochore Zustandsänderung).

1. Ohne Störung ergiebt die Theorie von van der Waals folgendes: Bei steigender Temperatur wird die Menge der einen Phase = 0, ausser für die kritische Isochore AB , auf der am kritischen Punkt beide Phasen in endlicher Menge identisch werden. Die kritische Erscheinung (Verschwinden bez. Erscheinen des Meniscus im Innern des Rohres) ist auf diese eine Isochore beschränkt, wäre also experimentell schwer zu verwirklichen (Fig. 1).

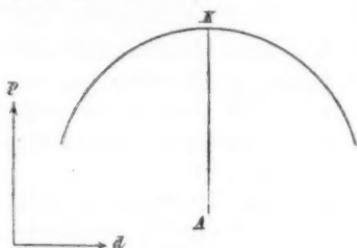


Fig. 1.

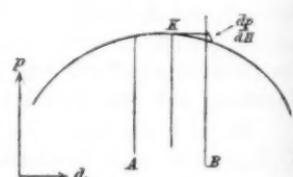


Fig. 2.

2. Unter der Wirkung der Schwere: Anstatt der Gleichgewichtsbedingung $p = \text{const.}$ im ganzen Rohr gilt hier¹⁾:

$$\frac{dp}{dh} = -dg,$$

wo p den Druck, h die Niveauhöhe im Rohr, d die Dichte, g die Beschleunigung durch die Schwere bedeuten. Obwohl dieser Druckunterschied gegenüber dem Gesamtdruck minimal ist, bewirkt er ein erhebliches Dichtegefälle am kritischen Punkt, da hier eben $(dv/dp) = \infty$ ist. Die kritische Erscheinung tritt ein, wenn t gleich der kritischen Temperatur ϑ , in dem Niveau, in dem p gleich dem kritischen Druck π ; sie ist also nicht mehr auf eine Isochore beschränkt, sondern innerhalb eines Isochorenbandes AB sichtbar, dessen Breite bestimmt ist durch

$$\frac{dp}{dH} = -dg,$$

wo H die Rohrlänge bedeutet. (Vgl. Fig. 2.)

1) Vgl. J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien p. 173.

3. Verzögerung: Da die Herstellung des Gleichgewichtes durch Verdampfung und Diffusion von der Trennungsfläche aus geschieht, so kommt dasselbe beim Erwärmen oder Abkühlen nur langsam zu stande. Dies veranlasst ein Dichtegefälle im gleichen Sinne wie die Schwere, verstärkt also deren Einfluss, verbreitert das Isochorenband *AB*. Die Wirkung der Verzögerung gleicht sich, wie Gouy gezeigt hat¹⁾, mit der Zeit sehr langsam aus, kann jedoch durch Rühren aufgehoben werden; hierdurch wird zugleich der Einfluss der Schwere beeinträchtigt, da ein Zustand gleichmässiger Dichteverteilung angestrebt wird. Doch können die auftretenden Strömungen der Beobachtung hinderlich werden. Bei gleichmässiger, langsamer Temperaturänderung macht nämlich beim Ueberschreiten des kritischen Punktes die Unstetigkeitsfläche allmählich einem stetigen Uebergang Platz, bez. umgekehrt. Man sieht dies deutlich an dem Bild eines hinter der Versuchsröhre aufgestellten Glühlampenfadens, welches die in Fig. 3 angedeutete Wandlung durchmacht.²⁾ Bei Benutzung eines derartigen Hilfsmittels genügt die häufig angefochtene „optische“ Methode wohl vollständig zur genauen Bestimmung des kritischen Punktes. Bei zu rascher oder ungleicher Temperaturänderung, bei Strömungen, kurz bei der geringsten thermischen oder mechanischen Störung treten die bekannten Nebel-, Wolken- und Regenbildungen auf, die bei der reinen Erscheinung fehlen. Umgekehrt können durch absichtliche Einwirkungen weitere Anomalien hervorgebracht werden, insbesondere wurde ein doppelter Meniscus an beiden Rohrenden in solchen Fällen mehrmals gesehen.

Durch Beobachten mittels des Glühlafadens erkennt man, dass der Meniscus beim Erhitzen stets etwas höher im Rohr verschwindet als er beim Abkühlen erscheint, wie dies der

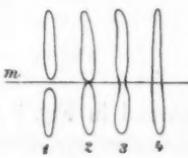


Fig. 3.

1) Gouy, Compt. rend. **116**. p. 1289. 1893.

2) Die Stelle *m* in der Figur entspricht dem Meniscus. In 1 ist dieselbe stark ausgebildet, in 2 bereits verflacht, in 3 ist nur mehr eine Einschnürung an der betreffenden Stelle vorhanden, in 4 ist jede Unstetigkeit verschwunden. Moment 3 entspricht dem kritischen Punkt.

angenommenen Verzögerung entspricht, die beim Ueberschreiten des kritischen Punktes sehr bedeutend ist, da hier der Meniscus sehr rasch wandert. Der Sinn der Abweichung ist insbesondere derselbe, ob die Trennungsfläche gegen den kritischen Punkt zu steigt oder fällt, was durch stärkere oder schwächere Füllung des Rohres erreicht werden kann; im zweiten Fall kehrt dieselbe nämlich kurz vor dem Verschwinden nochmals um. Fig. 4 zeigt in übertriebener Weise diesen Gang des Meniscus¹⁾,

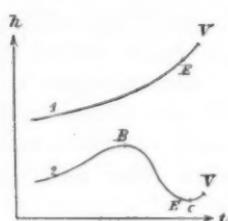


Fig. 4.

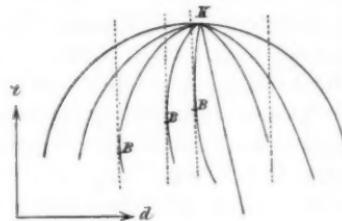


Fig. 5.

während in Fig. 5 neben den punktirten Isochoren die Curven konstanter specificher Dampfmenge roh gezeichnet sind; diese erhält man mittels der Gleichung

$$\frac{d_1 m + d_2 n}{m + n} = x$$

aus den Grenzcurven²⁾, welche die Dichte des gesättigten Dampfes (d_1) und der Flüssigkeit (d_2) angeben. Dieselben enthalten offenbar keinen zweiten Wendepunkt, der dem Punkt C in Fig. 4 entspräche, derselbe ist also nur durch eine Abweichung vom Gleichgewicht hervorgebracht. Ein weiterer Anhaltspunkt dafür, dass es sich nur um Verzögerung handelt, ist der deutliche Einfluss der Geschwindigkeit der Temperaturänderung, die der Versuch zeigt.

1) In Fig. 4 entspricht 1 der starken Fällung, 2 der schwachen. In V verschwindet der Meniscus, in E erscheint er.

2) $m : n$ ist das Verhältnis der Dampfmenge zur Flüssigkeitsmenge.

Beispiel.

Temperatur, von 30° zu 30° abgelesen	Stand des Meniscus in mm einer Teilung mit willkürlichem Nullpunkt		
	beim Verschwinden	Differenz	beim Erscheinen
194,3			
195,0			
195,5			
195,5	91,2	1,2	—
194,5			90,0
195,2	—	1,5	—
195,9	91,5	—	—
195,0			
194,0	—	1,8	—
196,5	—	—	89,7
193,5			
188,5	—	—	87,0
191,4	—	5,2	—
195,5			
197,2	92,7	—	—

Da die erwähnte Wirkung auch bei sehr langsamer Temperaturänderung nicht ganz verschwindet, und das Thermometer, vor der verzögerten Versuchsröhre voraneilend, beim Verschwinden des Meniscus höhere, beim Erscheinen desselben tiefere Temperaturen zeigt, so ist als kritische Temperatur der Mittelwert aus beiden zu nehmen. Für Aether ergab sich auf diese Weise unter Benutzung von fünf verschiedenen Röhren die Zahl 194,7; der Wert ist etwas höher als er ohne Benutzung des Glühfadens ausgefallen wäre, da derselbe die Unstetigkeit noch anzeigt, wenn bei gewöhnlicher Beleuchtung nichts mehr zu sehen ist.

II. Mischungen.

Das Verhältnis beider Bestandteile, d. h. die mittlere Concentration im ganzen Rohr, sei als constant vorausgesetzt.

1. Ohne Störung: Der Zustand ist im Gegensatz zu reinen Substanzen durch die Temperatur nicht vollständig bestimmt. Druck (p), Dichte (d) und Zusammensetzung (c) ändern sich während der Condensation. Um daher die Erscheinungen über-

sehen zu können, muss eine Abbildung im p - d - t - oder p - c - t -System gewählt werden. Dieselbe besteht aus zwei Flächen, die flüssigen bez. dampfförmigen d (oder c) entsprechen, und einen Punkt, den Faltenpunkt¹⁾ F gemeinsam haben. Ihre Projektionen auf die p - t -Ebene decken sich (Fig. 6) und bilden die „Grenzcurve“, auf der neben dem Faltenpunkt F die kritischen Contactpunkte C_1 und C_2 liegen, die bei der räumlichen Darstellung (Fig. 7) in C_1 und C'_1 bez. C_2 und C'_2 zerfallen. Im Punkt F berühren Isotherme und Isobare²⁾, die Condensation ist kritisch (Fig. 7, a); zwischen F und C_1 bez.

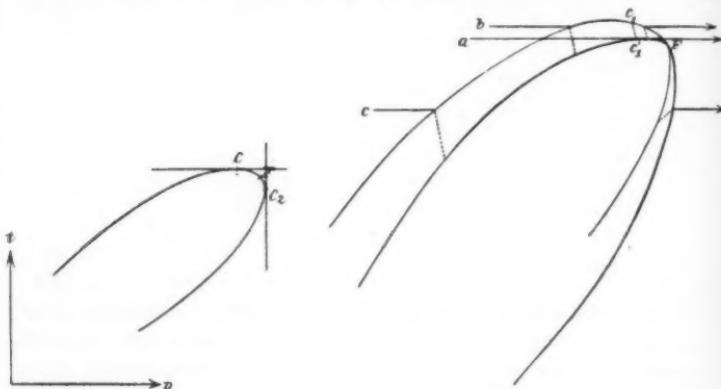


Fig. 6.

Fig. 7.

ist die Condensation auf der Isotherme bez. Isobare retrograd, d. h. diese Linien durchsetzen den Zweiphasenraum, indem sie durch die gleiche Fläche ein- und austreten (Fig. 7, b). Die während der retrograden Condensation coexistirenden Phasen (in der Figur punktirt verbunden) liegen auf verschiedenen Flächen, die eine besitzt also grössere, die andere kleinere Dichte und Concentration als dem Faltenpunkt entspricht; es ist dies deshalb hervorgehoben, weil aus einigen Stellen in den Abhandlungen von Kuenen die entgegengesetzte Auffassung entnommen werden könnte. Auf allen anderen Isothermen und Isobaren ist die Condensation normal (Fig. 7, c), diese Linien treten durch die eine Fläche in das heterogene Gebiet ein, durch die andere aus.

1) Die Bezeichnungen sind die gleichen wie bei Kuenen.

2) In Fig. 7 sind nur die Isothermen gezeichnet.

2. Unter der Wirkung der Schwere: Die Gleichgewichtsbedingungen werden:

$$1. \quad \frac{dp}{dh} = -dg,$$

$$2. \quad \frac{d\mu}{dh} = -g,$$

wo μ die Potentiale der Bestandteile bedeuten.¹⁾ Druck und besonders Dichte und Concentration ändern sich also mit der Höhe im Rohr. Dies bedingt eine doppelte Abänderung der Abbildung für die Umgebung des Faltenpunktes:

I. Statt jedes abbildenden Punktes tritt eine Curve, welche alle infolge der Schwere gleichzeitig im Rohr vorhandenen

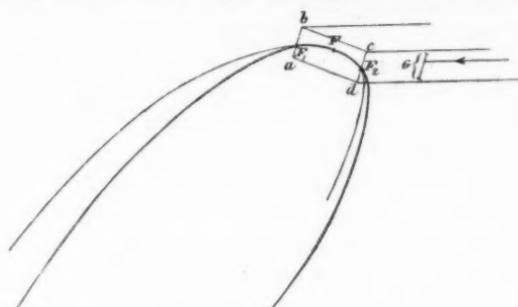


Fig. 8.

Zustände zusammenfasst (Gravitationscurve nach Kuenen²⁾); Isothermen und Isobaren sind daher in Bänder verbreitert.

II. Die beiden Grenzflächen des heterogenen Raumes, welche für eine bestimmte Zusammensetzung galten, verbreitern sich auf beiden Seiten des Faltenpunktes in Gebiete, die eigentlich zu benachbarten Zusammensetzungen gehören, durch die Wirkung der Schwere aber gleichzeitig im Rohr vorhandenen Zuständen entsprechen. Die so verbreiterten Flächen haben ein Stück der Faltenpunktlinie für Gemische aus den betrachteten Bestandteilen gemeinsam ($F_1 F_2$, Fig. 8).

Wo die Gravitationslinien G die Faltenpunktcurve treffen, berühren sie dieselbe; wo auf einer Isotherme oder Isobare diese Berührung stattfindet, ist die Condensation kritisch;

1) Vgl. J. W. Gibbs, l. c.

2) J. P. Kuenen, l. c. Nr. 17.

dieser Fall ist also infolge der Schwerkraft auf ein grösseres Gebiet (*a b c d*) ausgedehnt. Diese Vergrösserung des kritischen Raumes geschieht offenbar auf Kosten des Bereichs retrograder Condensation, der hierdurch vollständig verdeckt werden kann; in Fig. 8 ist dieser Fall, der den Versuchen von Kuenen entspricht, angenommen.¹⁾

3. Verzögerung verstärkt, wie bei reinen Substanzen die Wirkung der Schwere, Röhren wirkt beiden entgegen, ist daher zur Beobachtung retrograder Condensation von Kuenen mit Erfolg angewandt worden. Beide Störungen veranlassen aber noch eine weitere Schwierigkeit. Da die Faltenpunktstemperatur, bei der die kritischen Erscheinungen im geschlossenen Rohr auftreten, von der Concentration abhängt, so ändert sich dieselbe infolge der Schwere mit der Höhe, infolge der Verzögerung mit der Zeit und entspricht nicht der angewandten Zusammensetzung; d. h. die Dichte und Concentration am Faltenpunkt bietet der directen Bestimmung dieselbe Schwierigkeit, wie die kritische Dichte reiner Substanzen, was um so hinderlicher ist, da hier eine dem Durchmessergesetz von Matthias entsprechende Abhülfe nicht bekannt ist. Die Verzögerung ist bei Gemischen grösser als bei einfachen Stoffen; folgender Versuch ist ein Beispiel für diese Wirkung.

Lösung von 3,4 g Borneol in 100 ccm Aether.

Beobachtete Temperatur der kritischen Erscheinung.

1.	194,5	Dauer etwa 30 sec	Der Meniscus verschwand etwa um $\frac{1}{2}$ Rohrlänge von der oberen Spitze entfernt und verschob sich langsam nach unten.
	194,6		
	195,7		
	196,0		
Nach 12 Stunden:			
	197,4	Dauer etwa 30 sec	Der Endzustand ist hier noch nicht erreicht.
	197,9		
	198,5		
	198,6		

2.	194,5	Dauer etwa 30 sec	Der Meniscus verschwand fast am oberen Rohrende
	195,2		
	195,6		
	195,7		

Endzustand nahezu erreicht.

1) In Fig. 8 sind nur die Isothermen gezeichnet.

Durch Berücksichtigung der erörterten Einflüsse lässt sich wohl die grosse Zahl der von verschiedenen Autoren beschriebenen Anomalien am kritischen Punkt in befriedigender Weise erklären, ohne den Boden der einfachen Theorie von van der Waals zu Gunsten neuer Hypothesen zu verlassen.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität München ausgeführt, deren Leiter, Hrn. Prof. Graetz, ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche für die liebenswürdige Unterstützung, welche mir die Anstellung der nötigen Versuche ermöglichte.

(Eingegangen 27. Februar 1900.)

4. *Bestimmung einiger Magnetisirungszahlen;
von Stefan Meyer.*

I. Vanadiumchlorid.

Zu den paramagnetischen Elementen der Gruppe mit dem Atomgewicht zwischen 50 und 60 gehört auch das Vanadium. Da aus Salzlösungen desselben noch keine Bestimmungen der Atomsusceptibilität vorliegen und andererseits Vanadiumchlorid (VCl_3) so stark magnetisch ist, dass sich auch bequem unmagnetische Lösungen herstellen lassen dürfen, wie sie die Herren H. du Bois, O. Liebknecht und A. P. Wills¹⁾ zuletzt zu ihren Messungen verwendet haben, gebe ich hier die von mir nach der ausserordentlich bequemen, rasch durchführbaren und genauen Methode²⁾ mittels einer langen cylindrischen Glasröhre, die auf der einen Seite einer eisenfreien Waage angebracht in das Magnetfeld reicht, gewonnenen Resultate, um eventuell einen Vergleich mit Messungen nach der Methode des Hrn. du Bois zu ermöglichen.

Die Substanz war als rein von Merck-Darmstadt bezo gen und wurde in fünf verschiedenen Concentrationen — und zwar bedeutet im Folgenden Mol die Zahl der Gramm-molecüle im Liter — gemessen. Die angegebenen Werte der Magnetisirungszahl α sind Mittel für Messungen bei Feldstärken zwischen 10000 und 17000 [C.G.S.], indem sich wie bei früheren Untersuchungen eine Abhängigkeit von der Feldintensität in diesem Bereich nicht nachweisen liess. Die Dichte γ bezieht sich auf 17,5° C.

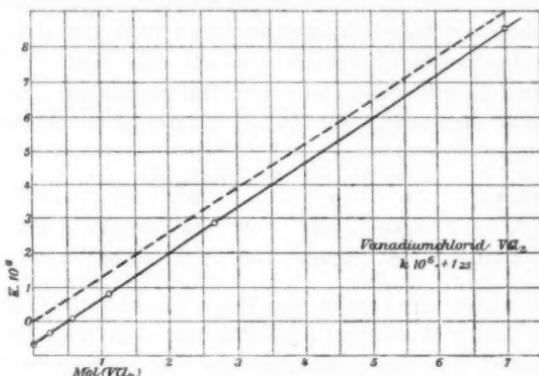
γ	Mol (VCl_3)	$\alpha \cdot 10^6$
1,792	6,96	+ 8,5
1,327	2,72	+ 2,84
1,140	1,13	+ 0,80
1,057	0,55	+ 0,086
1,024	0,25	- 0,357

1) H. du Bois, O. Liebknecht u. A. P. Wills, Ann. d. Phys. 1. p. 178 u. 189. 1900. Die dort p. 196 von den Herren du Bois und Liebknecht geäusserte Vermutung, dass unter anderen Vanadium wenige oder gar keine paramagnetische Verbindungen liefere, hat sich nicht bestätigt.

2) G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. 67. p. 707. 1899.

Die beigegebene Figur giebt eine graphische Darstellung des Verlaufes, die gestrichelte Gerade deutet den Gang nach Abzug des Wertes für Wasser, der bei $17,5^{\circ}$ zu $-0,067 \cdot 10^{-6}$ angenommen wurde¹⁾, an.

Der Wert für die molecularare Suszeptibilität für VCl_3 ergibt sich hieraus als $k = +1,25 \cdot 10^{-6}$.



Wie schon bei den von Hrn. G. Jäger und mir gemeinschaftlich untersuchten Lösungen²⁾, zeigt sich auch hier völlige Unabhängigkeit von der Dissociation. Es ist dies insbesondere wichtig für die Methode der unmagnetischen Lösungen, die dieses Resultat von vornherein unbedingt voraussetzt.

Was den absoluten Wert von k anbelangt, möchte ich, ohne indes vorläufig auf diese Gesetzmässigkeit besonderes Gewicht zu legen, darauf aufmerksam machen, dass die gefundene Zahl wieder in einfacher Beziehung zu den von Hrn. G. Jäger und mir erhaltenen Werten für die Eisengruppe³⁾ steht und die seinerzeit gegebene Reihenfolge in der Weise ergänzt, dass sich

$\text{V} : \text{Ni} : \text{Cr} : \text{Fe}' : \text{Co} : \text{Fe} : \text{Mn} = \frac{1}{2} : 2 : 2\frac{1}{2} : 3 : 4 : 5 : 6$
verhalten.

1) Vgl. G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. 67. p. 712. 1899.

2) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften zu Wien (IIa) 106. p. 594 u. p. 623. 1897, (IIa) 107. p. 5. 1898.

3) l. e. (IIa) 107. p. 18. 1898.

Als Annäherungsregel mag diese Beziehung immerhin von Nutzen sein, auch wenn spätere Untersuchungen sie nicht unbedingt bestätigen sollten.

II. Nachtragsbestimmungen an seltenen Erden.

Anschliessend an die Messungen an trockenen anorganischen Verbindungen¹⁾ habe ich nunmehr noch zwei von Hrn. P. T. Cleve stammende Präparate, die mir von Hrn. F. Exner zu diesem Zwecke überlassen wurden, untersucht. Es ergab sich unter Benutzung der in der angezogenen Abhandlung gebrauchten Bezeichnungen bei 17° C.

Substanz	μ	g	a	n	p	$\times 10^6$	$k \cdot 10^6$
Gd_2O_3	360,3	0,881	1244	3,5	+ 6,22	+ 205	+ 59,2
$\text{Sa}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	732	0,7915	1415	1,9	+ 1,39	+ 43,1	+ 22,3

Das ergiebt für $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3$ den Wert von $29,6 \cdot 10^{-6}$, während für das ältere Marignac'sche Präparat sich $23,2 \cdot 10^{-6}$ ergeben hatte. Das Samariumsulfat, das von gleicher Provenienz war, wie die früher untersuchten Samariumverbindungen, ergiebt die Atomsuszeptibilität $11,2 \cdot 10^{-6}$ gegen $10,1 \cdot 10^{-6}$ aus Sa_2O_3 und $12,1 \cdot 10^{-6}$ aus $\text{Sa}(\text{NO}_3)_3$, also befriedigende Uebereinstimmung. Die mangelnde Uebereinstimmung im Gadoliniumoxyd wird durch die Untersuchung der Funkenspectra dieser Substanzen durch die Herren F. Exner und E. Haschek einigermaassen aufgeklärt.²⁾ Diese fanden, dass Gd und Sa zusammen noch einen dritten Körper mit einer grossen Linienzahl enthalten. Nach der unlängst aufgestellten Beziehung zwischen Linienzahl und Suszeptibilität³⁾ ist dieses neue Element als stark magnetisch anzusehen und es ist zu vermuten, dass die beiden Präparate von Marignac und Hrn. Cleve nicht gleichviel dieses Körpers enthalten.

Leider haben es die Herren H. du Bois und O. Liebknecht bei ihren Messungen an seltenen Erden unterlassen,

1) St. Meyer, Wied. Ann. 69. p. 236. 1899.

2) F. Exner u. E. Haschek, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften zu Wien, XVIII. Mitteilung. 1900.

3) St. Meyer, Wied. Ann. 69. p. 263. 1899.

auf die chemischen Verunreinigungen und Vermengungen dieser Elemente einzugehen. Da diese Forscher aber teilweise gleichfalls von Hrn. P. T. Cleve stammende Substanzen¹⁾ untersucht haben, dürften die in den Funkenspectren durch die Herren F. Exner und E. Haschek klargelegten Verhältnisse auch für ihre Resultate einigermaassen in Rücksicht gezogen werden können.

Wien, Physikal. Inst. d. Univ., Februar 1900.

1) Von den von mir früher untersuchten seltenen Erden stammten die Präparate von Sa, Er von P. T. Cleve, Yb und Sc von Nilson, Gd von Marignac.

(Eingegangen 2. März 1900.)

5. *Ueber Atommagnetismus und Molecularmagnetismus; von Stefan Meyer.*

Im Anschluss an die unlängst veröffentlichten Bestimmungen der Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen¹⁾ habe ich nunmehr noch specielle Untersuchungen für Kupferverbindungen durchgeführt. Sie waren erforderlich, weil, wie ich schon damals hervorhob²⁾, beim Kupfer die Verhältnisse nicht ganz klar gestellt erschienen und, wenn auch spurenweise Beimengungen, insbesondere von Nickel, sich spectrisch fast in allen Verbindungen des Kupfers nachweisen lassen dürften, es doch schwer fällt, diese allein zur Erklärung des auffallenden paramagnetischen Charakters vieler Kupferverbindungen heranzuziehen. Dazu kommt noch, dass schon G. Wiedemann die Ansicht vertreten hatte, dass Cupro- und Cuprisalze sich in ihrem magnetischen Wesen unterscheiden³⁾, was sich allerdings, wie ich im Folgenden zeigen werde, nicht allgemein bestätigt hat.

In der oben citirten Abhandlung habe ich bereits darauf hingewiesen⁴⁾, dass bei einzelnen diamagnetischen Verbindungen der Molecularmagnetismus eine grössere Diamagnetisierungszahl liefert, als der Summe der Atommagnetismen entspricht und zwar dann, wenn in der Verbindung eine erhebliche Volumendilatation eintritt, wie bei AgJ , HgJ_3 und PbJ_2 . Es lag nahe zu untersuchen, ob sich diese Verhältnisse auch umkehren, das heisst, welchen Einfluss Volumencontractionen bei der Verbindung haben, wozu sich die Salze des Kupfers mit ihren besonders kleinen Susceptibilitätscoeffienten besonders eignen.

In der folgenden Tabelle sind zunächst die Magnetisierungszahlen und Hülfssgrössen, nach der von mir für Pulver bisher

1) St. Meyer, Wied. Ann. 69. p. 236. 1899.

2) I. c. p. 247.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126. p. 1. 1865; 135. p. 177. 1868.
Auch Hr. J. Königsberger macht neuerdings darauf aufmerksam, vgl.
Ann. d. Phys. 1. p. 175. 1900.

4) I. c. p. 250.

benutzten Methode bestimmt¹⁾), in der früher angewendeten Bezeichnung angeführt. Die Substanzen sind alle, wo nichts anderes bemerkt ist, aus dem nahezu absolut reinen Kupfer, das ich der Freundlichkeit des Hrn. E. Murmann verdanke und das derselbe zur Atomgewichtsbestimmung verwendet hatte, gewonnen. Sie wurden zum Teil von Hrn. A. Nabl im hiesigen III. Chemischen Laboratorium in bereitwilligster Weise mit ganz besonderer Sorgfalt hergestellt und danke ich demselben an dieser Stelle bestens für seine Bemühungen. Mit Rücksicht auf die geringen mir zur Verfügung stehenden Mengen sind die Angaben des k für Cu_2Br_2 und Cu_2J_2 etwas weniger genau als die der anderen Salze, ohne dass dadurch der allgemeine Ueberblick über ihr magnetisches Wesen leidet.

Die Messungen sind alle bei Zimmertemperatur 16—18° C. gemacht.

Einige Salze, die an der Luft basisch werden, wurden in mit einem Stöpsel versehenen Gläschchen untersucht.²⁾

Tabelle 1.

Substanz	μ	g	a	n	p	$K \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$
CuCl_2	134,6	0,538	891	6,7	+0,2891	+1,015	+0,153
CuBr_2 (Merck)	223,5	2,624	2509	11,2	+0,204	+6,13	+0,546
Cu_2Br_2	287,2	0,373	1505	5,2	-0,0049	-0,250	-0,048
Cu_2J_2	381	0,167	675	1,8	-0,0035	-0,180	-0,102
CuO (Merck)	79,6	0,981	934	11,7	+0,0986	+2,90	+0,247
Cu_2O (Merck)	143,2	1,738	1650	11,5	+0,0416	+1,21	+0,105
CuS	95,3	0,3107	599	6,3	-0,0025	-0,091	-0,015
Cu_2S	159,8	2,935	2665	16,7	-0,0115	-0,388	-0,028
Cu_3P_2 ³⁾	442	1,341	3100	7	-0,009	-0,40	-0,057
CuSO_4	159,7	0,374	672	4,2	+0,184	+6,72	+1,60
Cu_2Se	206,8	3,393	3082	14,5	-0,0135	-0,450	-0,031

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass an einem prinzipiellen Unterschied zwischen Cupro- und Cupriverbindungen im Sinne

1) St. Meyer, Wied. Ann. 68. p. 326. 1899.

2) Vgl. L. c. 69. p. 239.

3) Dieses Kupferphosphid wurde l. c. p. 240 irrtümlich als Cu_3P_2 angenommen, die Angaben für p und somit auch k sind hier wegen zu geringer Mengen nicht sehr genau.

G. Wiedemann's nicht festgehalten werden kann, da CuS (dasselbe war frei von Cu₂S und von S) und Cu₂S gleicherweise diamagnetisch sind. Hingegen ist bei der Art der Darstellung aus gleichem absolut reinen Materiale nicht daran zu denken, dass der Paramagnetismus hier überall von Verunreinigungen herrühren könnte.

Um Einblick in den Zusammenhang mit dem Molecularbez. Atomvolumen zu erhalten, habe ich ähnlich, wie dies in der oben erwähnten Abhandlung geschehen ist¹⁾, die Atombez. Molecularmagnetismen mit diesen Grössen zusammengestellt. In der Tab. 2 bedeuten μ das Moleculargewicht, γ die Dichte, α das Molecularvolumen der Verbindung, $\Sigma \alpha_e$ die Summe der Atomvolumina, Σk_e die Summe der Atommagnetismen der die Verbindung bildenden Elemente und k den direct gefundenen Wert der Molecularsusceptibilität.

Tabelle 2.

Substanz	μ	γ	α	$\Sigma \alpha_e$	$k \cdot 10^6$	$\Sigma k_e \cdot 10^6$
CuCl ₂	134,6	3,05	44,1	< 48,9	+0,153	> -0,046
CuBr ₂	223,5	—	—	< 60,9	+0,546	> -0,072
Cu ₂ Br ₂	287,2	4,72	60,9	< 64,2	-0,048	> -0,078
Cu ₂ J ₂	381	4,41	86,2	> 65,4	-0,102	< -0,092
CuO	79,6	6,40	12,4	< 15,1	+0,247	—
Cu ₂ O	143,2	5,88	24,4	\cong 22,2	+0,105	—
CuS	95,6	3,98	24,0	\cong 22,3	-0,015	\cong -0,017
Cu ₂ S	159,2	5,58	28,5	\cong 29,4	-0,023	= -0,023
Cu ₂ P ₂	442	6,6	67,0	\cong 69,6	-0,057	\cong -0,050
CuSO ₄	159,7	3,58	44,6	< 87,1	+1,60	> —
Cu ₂ Se	206,3	6,49	31,8	\cong 30,6	-0,031	\cong -0,037

Dabei sind für die Atommagnetismen der Elemente diejenigen Zahlen zu Grunde gelegt, die ich in der Tabelle der citirten Abhandlung p. 252 zusammengestellt habe. Das \cong -Zeichen vor dem Wert von $\Sigma \alpha_e$ deutet Volumencontraction bez. Dilatation bei der Verbindung an; wo die Unterschiede gering sind, habe ich ausserdem noch ein Gleichheitszeichen beigefügt.

1) St. Meyer, l. c. p. 249.

Vor den Zahlen für Σk_e habe ich gleichfalls noch Ungleichheitszeichen angebracht, die anzeigen, ob der Molecularmagnetismus der Verbindung gegenüber der Summe der Atommagnetismen wächst oder abnimmt.

Es lässt sich unmittelbar aus der Tab. 2 entnehmen, dass überall, wo erhebliche Volumencontractionen eintreten, der Molecularmagnetismus vergrössert wird, soweit, dass sogar Paramagnetismus entstehen kann, wo hingegen Dilatation eintritt, die Diamagnetisierungszahl steigt. Wo die Unterschiede zwischen $\Sigma \alpha_e$ und α klein sind, da sind auch diejenigen von Σk_e und k so gering, dass sie mit Rücksicht auf die bei diesen Messungen erreichte Genauigkeit als innerhalb der Fehlergrenzen liegend betrachtet werden müssen.

Es ist beachtenswert, dass, wie in letzter Zeit wieder von Hrn. J. Königsberger und den Herren A. P. Wills und O. Liebknecht gezeigt wurde, auch in Lösungen der paramagnetische Charakter paramagnetischer Kupfersalze erhalten bleibt, was darauf schliessen lässt, dass der Binnendruck der Verbindung hier trotz der Dissociation weiter besteht.

Gleichwohl ist es, vorläufig wenigstens, durchaus noch nicht möglich, aus den an Lösungen gewonnenen Resultaten direct auf die Susceptibilität trockener Salze¹⁾ oder diejenige der enthaltenen Elemente zu schliessen und es scheinen die Herren H. du Bois und O. Liebknecht den Zweck meiner bisherigen Untersuchungen völlig missverstanden zu haben, wenn sie in ihren letzten Mitteilungen²⁾ ihre Methode der unmagnetischen Lösungen für erheblich einfacher, leichter ausführbar und genauer gegenüber der Methode mittels der Waage empfehlen. Mir handelte es sich ja eben darum, den Magnetismus der trockenen Substanzen direct zu bestimmen, da der Einfluss der Lösungsmittel noch nicht genau festgestellt ist. Ausserdem ist die Methode des Hrn. du Bois nur auf relativ stark paramagnetische Lösungen beschränkt und auf schwach paramagnetische oder diamagnetische Körper nicht in einfacher Weise anwendbar, was bei einer einheitlichen Unter-

1) Im grossen und ganzen hat sich bisher allerdings in dieser Hinsicht Uebereinstimmung ergeben.

2) H. du Bois u. O. Liebknecht, Ann. d. Phys. 1. p. 198. 1900 und Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 2. p. 19. 1900.

suchung der verschiedensten Substanzen diese Methode ausschliesst.

Auch der Fussnote¹⁾ der zuletzt genannten Forscher, dass eine einzige diamagnetische Bestimmung eines Metalles seine Stellung entscheidet, kann ich nicht unbedingt zustimmen. Es wäre nach der constatirten Abhängigkeit der Susceptibilität vom Volumen ganz wohl denkbar, dass schwach magnetische Elemente das eine Mal krystallisiert, das andere Mal amorph auch qualitativ verschiedene Resultate ergeben könnten. Insbesondere möchte ich daher das von mir an sehr reinen Magnesiumkrystallen gewonnene Resultat noch nicht als ausschlaggebend für Magnesium überhaupt ansehen. Auch deuten die auffallenden Resultate der Herren Howard und Seckelson an elektrolytisch niedergeschlagenen Metallen, worauf Hr. Königsberger kürzlich aufmerksam gemacht hat²⁾, und ebenso die Existenz der Faraday'schen Magnekrystallkraft auf den ausserordentlich grossen Einfluss der Structur der Substanz.

In erster Linie empfiehlt es sich jedenfalls, um eine wohldefinirte Zahl für die Atomsusceptibilität zu erhalten, an isotropem Materiale, und zwar an den Elementen selbst, Messungen zu machen.

Bezüglich der Bestimbarkeit von Atommagnetismen aus Molecularmagnetismen kann man nach meinen Ergebnissen unsere Kenntnis in die folgenden Sätze zusammenfassen:

Wo in Verbindungen Volumencontraction eintritt, steigt der paramagnetische, wo Dilatation entsteht, der diamagnetische Charakter der Substanz.

Rückschlüsse auf das magnetische Wesen der Elemente können daher nur aus solchen Verbindungen gezogen werden, deren Molecularvolumen sich additiv aus den Atomvolumen zusammensetzt, insolange eine präcise Formulirung der Abhängigkeit der Susceptibilität von Binnendruck und Volumen nicht gefunden ist.

Wien, Physikal. Institut der Universität, Februar 1900.

1) H. du Bois u. O. Liebknecht, Ann. d. Phys. 1. p. 196. 1900.

2) Vgl. J. Königsberger, Ann. d. Phys. 1. p. 176. 1900.

(Eingegangen 2. März 1900.)

**6. Die Druckkräfte in der Hydro-dynamik und die Hertz'sche Mechanik;
von Ludwig Boltzmann.**

Hertz geht in seiner Mechanik stets von einer, wenn auch beliebig grossen, doch bestimmt gegebenen Zahl materieller Punkte aus, niemals von einem wirklichen Continuum. In consequenter Verfolgung der Ideen Hertz's kann man daher ein Continuum nur in folgender Weise vorstellen. Man denkt sich sehr viele in einem Raume liegende materielle Punkte und lässt deren Anzahl in der Weise fort und fort wachsen, dass sich der Quotient der Grösse jedes Volumenelementes in die darin enthaltene Masse einer endlichen, möglicherweise von Punkt zu Punkt continuirlich veränderlichen Grenze nähert. Ist dann zu Anfang Grösse und Richtung der Geschwindigkeit jedes Massenpunktes eine beliebig gegebene continuirliche Function der Coordinaten desselben, und ist keine Bedingung gegeben ausser der der Erhaltung der Masse, so kann und wird sich nach Hertz jeder Massenpunkt nicht nur in der geradesten Bahn, sondern wirklich in einer Geraden mit constanter Geschwindigkeit bewegen. Die Bedingung der Erhaltung der Masse wird dann von selbst erfüllt sein, wie immer die anfangs gegebenen Geschwindigkeiten und deren Richtungen beschaffen gewesen sein mögen. Aus derselben kann bloss die Aenderung der Dichte für jede Stelle berechnet, aber keine Relation zwischen den Bewegungen der verschiedenen Massenteilchen abgeleitet werden. Wenn daher Hr. Reiff¹⁾ aus der Bedingung der Erhaltung der Masse allein scheinbare Druckkräfte gewinnen zu können glaubt, welche den hydrodynamischen analog sind, so scheint mir das auf einem Irrtum zu beruhen.

Aus dem Principe der Erhaltung der Masse folgt in der That, wenn wir uns den Bezeichnungen Reiff's (l. c.) anschliessen, die einzige Gleichung

$$\delta(\varrho d\tau) = 0.$$

1) R. Reiff, Ann. d. Phys. 1. p. 226. 1900.

Annalen der Physik. IV. Folge. 1.

Dieselbe legt den Verschiebungen $\delta \xi_1$, $\delta \xi_2$, $\delta \xi_3$ nicht die mindeste Beschränkung auf, sodass daraus keinerlei scheinbare Kräfte abgeleitet werden können; sie kann vielmehr nur zur Berechnung des den willkürlichen Verschiebungen $\delta \xi_1$, $\delta \xi_2$, $\delta \xi_3$ jedesmal entsprechenden $\delta \varrho$ benutzt werden und liefert:

$$\delta \varrho = - \left(\frac{\partial \delta \xi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta \xi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta \xi_3}{\partial x_3} \right) \cdot \varrho$$

Hr. Reiff setzt ausserdem

$$\delta \varrho = \frac{\partial \varrho}{\partial x_1} \delta \xi_1 + \frac{\partial \varrho}{\partial x_2} \delta \xi_2 + \frac{\partial \varrho}{\partial x_3} \delta \xi_3.$$

Wenn man die Art und Weise, wie dieser letztere Ausdruck gebildet ist, betrachtet, so sieht man, dass er nicht die Dichteänderung angibt, welche dadurch erzeugt wird, dass jeder Massenpunkt mit den Coordinaten x_1 , x_2 , x_3 die Verschiebungen $\delta \xi_1$, $\delta \xi_2$, $\delta \xi_3$ erhält, sondern vielmehr den Unterschied der beiden Dichten, welche in der Flüssigkeit, wie sie vor der Verschiebung gegeben war, einerseits im Punkte mit den Coordinaten x_1 , x_2 , x_3 , andererseits in dem mit den Coordinaten $x_1 + \delta \xi_1$, $x_2 + \delta \xi_2$, $x_3 + \delta \xi_3$ geherrscht haben.

Hr. Reiff setzt nun in seiner citirten Abhandlung beide Werte von $\delta \varrho$ untereinander gleich. Dadurch führt er nebst dem Principe der Erhaltung der Masse auch noch stillschweigend die Bedingung ein, dass nach der Verschiebung die Dichte in jedem Volumenelemente genau so gross wird, wie sie vor der Verschiebung in der Flüssigkeit an derjenigen Stelle war, wohin das betreffende Volumenelement verschoben wurde, dass also an jede fixe Stelle im Raume eine unveränderliche Dichte der Flüssigkeit geknüpft ist, d. h., dass die Flüssigkeit bei ihrer Bewegung sich zwar verdichtet und ausdehnt, jedoch genau so, dass sie beim Durchgange durch irgend eine Stelle im Raume immer die für diese Stelle unveränderlich vorgeschriebene Dichte annimmt. Durch diese Bedingung (Bedingung unbeweglich constanter Dichte) sind dann in der That Relationen zwischen den Bewegungen der einzelnen Massenteilchen stipulirt, und zwar solche, welche zu den Reiff'schen Bewegungsgleichungen

$$\varrho \frac{du_1}{dt} = - \varrho \frac{\partial \lambda}{\partial x_1}, \quad \varrho \frac{du_2}{dt} = - \varrho \frac{\partial \lambda}{\partial x_2}, \quad \varrho \frac{du_3}{dt} = - \varrho \frac{\partial \lambda}{\partial x_3}$$

führen; doch konnte ich die weiteren Bemerkungen, welche Hr. Reiff an diese Gleichungen knüpft, nicht mehr ganz verstehen.

Bedenken, ob die besprochene, an fixe Raumpunkte geknüpfte Bedingung auch in der That durch blosse Gleichungen zwischen den Coordinaten bez. Coordinatendifferentialen der Massenpunkte im Sinne Hertz's ausdrückbar ist, entgeht man, wie Hr. Brill¹⁾ zeigte, vollständig, wenn man an Stelle der bisher discutirten Bedingung unbeweglich constanter Raumdichte die auch physikalisch viel einfachere setzt, dass jedes Volumenelement im Fortwandern unveränderlich dieselbe Dichte behält, welche mit ihm im Raume mitwandert. Wir wollen dies die Bedingung der Incompressibilität nennen. Beide Bedingungen sind natürlich identisch, wenn ϱ an allen Stellen der Flüssigkeit denselben Wert hat und wenn man von gewissen singulären Schwierigkeiten absieht, die bei der ersten Bedingung z. B. eintreten würden, wenn die Begrenzung des Raumes, in dem sich die Flüssigkeit bewegt, nicht unveränderlich dieselbe ist.

Die letztere Bedingung (also die der Incompressibilität) liefert zwischen den Verschiebungen $\delta \xi_1$, $\delta \xi_2$, $\delta \xi_3$ statt der Reiff'schen die folgende Bedingungsgleichung:

$$\frac{\partial \delta \xi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \delta \xi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \delta \xi_3}{\partial x_3} = 0,$$

aus welcher dann sofort die gewöhnlichen Euler'schen Bewegungsgleichungen

$$\varrho \frac{du_1}{dt} + \frac{\partial \lambda}{\partial x_1} = \varrho \frac{du_2}{dt} + \frac{\partial \lambda}{\partial x_2} = \varrho \frac{du_3}{dt} + \frac{\partial \lambda}{\partial x_3} = 0$$

für eine incompressible Flüssigkeit folgen, auf welche keinerlei äussere Kräfte wirken. Geradeso, wie die Bewegungsgleichungen für einen starren Körper, können also auch die für eine incompressible Flüssigkeit und für starre Körper, welche in incompressible Flüssigkeiten tauchen oder solche umschließen, ohne alle Schwierigkeit aus den Hertz'schen Principien der Mechanik abgeleitet werden; natürlich mit Ausschluss äusserer Kräfte.

1) A. Brill, Mitteilungen d. naturw. Vereins in Württemberg 1899; vgl. auch Bericht d. deutsch. Mathem. Vereinigung und der Naturf.-Versamml. in München 1899.

Es eröffnet sich hierdurch eine Möglichkeit, aus den mechanischen Principien Hertz's unter Zugrundelegung einer ganz bestimmten Vorstellung von der Natur der vorborgenen Bewegungen ein detaillirtes Bild der gesamten Erscheinungswelt zu erhalten. Man könnte sich, wie es Lord Kelvin, J. J. Thomson und andere gethan haben, die Atome als Wirbel oder andere stationäre Bewegungerscheinungen in einer incompressiblen Flüssigkeit denken, wobei man auch eingetauchte starre Körper beziehen könnte. Aus den scheinbaren Wechselwirkungen dieser Wirbel etc. wären dann die Naturerscheinungen zu erklären. Man sieht aber sofort folgendes: Sobald man sich vom Standpunkte der mechanischen Principien Hertz's ein vollkommen ins Detail ausgearbeitetes Bild der Naturerscheinungen machen will, ist man, wenigstens bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse, wiederum zur Einführung von Hypothesen gezwungen, die kaum weniger gekünstelt oder weniger willkürlich sind, als die der Fernwirkung von Massenpunkten. Auch sehe ich kaum ein, welchen Vorzug vom philosophischen Standpunkte die Vorstellung incompressibler Flüssigkeiten, starrer undurchdringlicher Körper vor der fernwirkender Atome hat. Erstere ist in fast ebenso roher Weise aus dem angenähernten Verhalten der tropfbaren und festen Körper, wie letztere aus dem der Himmelskörper abgeleitet.

Weit grösser wird der Nutzen der Hertz'schen Vorstellungswise, sobald man sich von der Art und Weise der Bewegung der verborgenen Massen nur eine ganz allgemeine, unbestimmte Vorstellung macht, wie ich dies selbst im I. Teil meiner Vorlesungen über Maxwell's Theorie des Elektromagnetismus dem Beispiele des letzteren folgend versuchte. Man hat dann sicher den Vorteil, dass man bestimmte Hypothesen vermeidet, die sich nachher als falsch erweisen können. Allein man wird kaum behaupten können, dass solche allgemeine Theorien den ins Detail ausgearbeiteten unbedingt überlegen seien und letztere kein Recht hätten, neben ersteren zu bestehen, da ja letztere wieder den Vorzug haben, die Verschwommenheit und Unbestimmtheit der Begriffe auf ein Minimum zu reduciren.

Versuche, das Kraftgesetz der alten Mechanik aus einfacheren, philosophisch besser einleuchtenden Grundgesetzen

abzuleiten, wurden schon vor Hertz gemacht. So versuchten, anlehnend an bekannte Ideen Lesage's, Lord Kelvin, Isenkrahe, Preston u. a. die Gesetze des elastischen Stosses als die Grundgesetze zu betrachten und die Kräfte als scheinbare Wirkungen von Molecularstössen zu erklären. Hertz hat das Verdienst, ein sehr allgemeines Schema aufgestellt zu haben, nach dem solche Versuche gemacht werden können, und es ist abzuwarten, ob ein solcher Versuch, der gleichzeitig unbestimmte Verschwendtheit und Willkürlichkeit in der Specialisirung vermeidet, gelingen wird.

(Eingegangen 9. März 1900.)

7. *Ueber die Energie der Kathodenstrahlen*¹⁾;
von Walter Cady.

§ 1. Es ist bekannt, dass durch die Energie der Kathodenstrahlen ein von ihnen getroffener, so schwer schmelzbarer Körper wie Platin geschmolzen werden kann.

Ebert und E. Wiedemann²⁾, E. Wiedemann³⁾, und Ewers⁴⁾ haben die Energie der Kathodenstrahlen mittels Calorimeter gemessen. Für genaue und vergleichbare Messung dieser Energie aber bietet das Thermoelement grosse Vorzüge vor dem Calorimeter. Unter den neueren Untersuchungen auf Grund der Emissionshypothese ist diese Methode von J. J. Thomson⁵⁾ benutzt worden, allein bei ihm spielen die thermischen Messungen nur eine relativ kleine Rolle. Neuerdings hat auch O. Berg⁶⁾ mittels eines Thermolementes relative *Energiemessungen* gemacht.

§ 2. Jene Energie hängt nun nach der Emissionshypothese der Kathodenstrahlen mit der zwischen der Kathode und dem getroffenen Körper bestehenden Potentialdifferenz V und mit der dem Körper durch die Kathodenstrahlen zugeführten Elektrizitätsmenge zusammen, welche, auf die Secunde berechnet, als Kathodenstrom i bezeichnet wird.

Der Körper sei durch ein Galvanometer zur Erde abgeleitet und werde in der Secunde von N Teilchen getroffen. Es werde zuerst die Annahme gemacht, dass die Teilchen ihre ganze Ladung und ihre ganze Energie, letztere als Wärme, an den getroffenen Körper abgeben. Sei dann v die Geschwindigkeit der Teilchen in Centimeter pro Secunde, m ihre Masse

1) Berliner Inaugural-Dissertation, für die Annalen bearbeitet. Im Auszug der Deutsch. Physikal. Gesellsch. vorgelegt 21. April 1899.

2) H. Ebert u. E. Wiedemann, Sitzungsber. der phys.-med. Soc. zu Erlangen 14. December 1891.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 66. p. 61. 1898.

4) P. Ewers, Wied. Ann. 69. p. 167. 1899.

5) J. J. Thomson, Phil. Mag. 44. p. 293. 1897.

6) O. Berg, Ber. d. naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i. Br. 11. Heft 2. p. 73. 1899.

in Gramm, so wird dem Körper die mechanisch gemessene Wärmemenge

$$(1) \quad Q = N \cdot \frac{1}{2} m v^2 \text{ (Erg pro Secunde)}$$

zugeführt. Die Intensität i des durch das Galvanometer fliessenden Kathodenstromes ist

$$(2) \quad i = N \cdot \varepsilon,$$

wenn ε die Ladung eines Teilchens vorstellt.

Ist andererseits V die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Körper, so ist

$$(3) \quad V \cdot \varepsilon = \frac{1}{2} m v^2.$$

Daher

$$Q = N \cdot V \cdot \varepsilon = i \cdot V,$$

oder

$$(4) \quad \frac{i V}{Q} = 1.$$

Nach den Versuchen von Starke¹⁾ wird ein Teil der Kathodenstrahlen reflectirt. Dadurch wird an den obigen Beziehungen nichts geändert, sofern nach den Versuchen von Merritt²⁾ bei der Reflexion die Ablenckbarkeit, folglich auch die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, ungeändert bleibt. Nimmt man indessen vorläufig an, dass bei der Reflexion die Energie der Teilchen im Verhältnis $r':1$ vermindert wird, während die reflectirten Teilchen ihre Ladung beibehalten, so erhält man, wenn der Bruchteil r der einfallenden Strahlen reflectirt wird:

$$(1a) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = N(1-r) \cdot \frac{1}{2} m v^2 + N r (1-r') \cdot \frac{1}{2} m v^2 \\ \quad = \frac{1}{2} N m v^2 (1 - r r'), \end{array} \right.$$

$$(2a) \quad i = N \varepsilon (1-r),$$

$$(3a) \quad V \varepsilon = \frac{1}{2} m v^2,$$

$$(4a) \quad \frac{i V}{Q} = \frac{1-r}{1-r r'}.$$

Ist $r' = 1$ (Merritt), so wird auch in diesem Falle $(iV/Q) = 1$. Ist im Grenzfalle $r' = 0$, so ist $(iV/Q) = 1-r$.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, diese Beziehungen quantitativ zu prüfen.

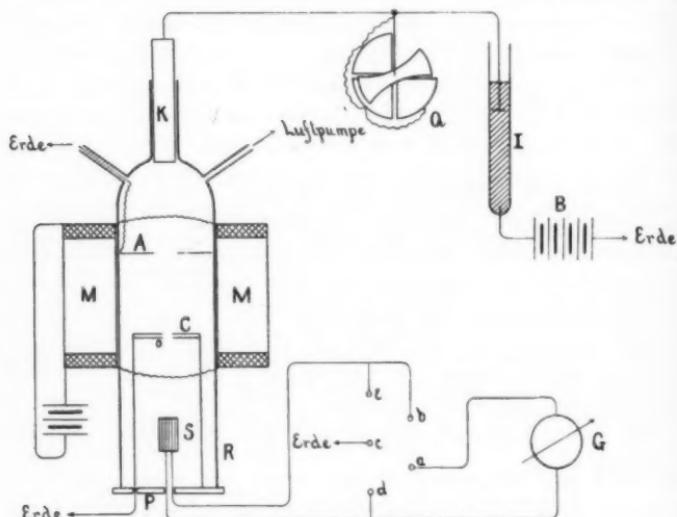
1) H. Starke, Wied. Ann. 66. p. 49. 1899.

2) E. Merritt, Phys. Rev. 7. p. 217. 1898.

Beschreibung des Apparates.

§ 3. Zur Messung der Energie Q diente bei den ersten Versuchen eine Thermosäule, bei späteren ein Bolometer. Die bei der Thermosäule benutzte Versuchsanordnung zeigt Fig. 1; die Anordnung bei den bolometrischen Messungen unterscheidet sich nicht wesentlich davon.

Der von den Kathodenstrahlen getroffene Körper S (Thermosäule) befand sich im Innern eines zur Erde abgeleiteten



(Das Entladungsgefäß ist in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Größe dargestellt.)

Fig. 1.

Faraday'schen Messingzylindern C ; durch eine Öffnung o von 6 mm Durchmesser traten die Strahlen in den Cylinder ein. Um die Thermosäule gegen Wärmestrahlungen möglichst zu schützen, wurde das Diaphragma des Zylinders doppelt gemacht. R ist eine 7 cm breite, 25 cm lange Glasglocke, auf die dicke Glasplatte P luftdicht aufgesetzt.

Als Kathode diente der kupferne Boden des Messingrohres K von 18 mm Durchmesser, durch welches während der Versuche ein Wasserstrom geleitet wurde, um die Er-

wärmung der Kathode möglichst zu verringern. Das Rohr *K* wurde in ein Ansatzrohr der Glasglocke mittels Siegellacks eingekittet. Anode war das zur Erde abgeleitete Zinkdiaphragma *A* mit einer Oeffnung von 15 mm Durchmesser. Durch die Glasplatte *P* führten die nötigen Leitungsdrähte isolirt und luftdicht nach aussen.

Die Dimensionen der verschiedenen Teile des Apparates sind aus der Fig. 1 ersichtlich. Die Strecke *AK* betrug ca. 66 mm; *CK* = 144 mm, *SK* = 203 mm. Durch diese Anordnung war die Thermosäule gegen Störungen durch Wärmestrahlungen gut geschützt, und es wurde auch erzielt, dass, abgesehen von etwaiger Absorption und Diffusion durch das Gas¹⁾, die bei den benutzten Drucken keine wesentliche Rolle spielen, sämtliche in den Cylinder *C* gelangende Kathodenstrahlen direct auf die Lötstellen der Thermosäule fielen; und zwar entwickelte sich allmählich mit dem Gebrauch ein undeutlicher kreisrunder Fleck auf der Fläche der Säule.

Zur Stromerzeugung diente eine Hochspannungs-Accumulatorenbatterie *B* von 2288 Zellen; der Strom wurde durch einen Hittorf'schen Jodcadmiumwiderstand *I* regulirt. Um eine noch höhere Spannung zu erzeugen, wurde zuweilen eine Transformatormaschine von Siemens & Halske vor der Batterie eingeschaltet, wodurch die elektromotorische Kraft um etwa 800 Volt gesteigert wurde; Stromquelle war die 110-Voltzentrale.²⁾ Das Kathodenpotential wurde durch das Quadrantenelektrometer *Q* gemessen; um eine passende Empfindlichkeit zu erreichen, wurden drei Quadranten (Fig. 1) gebraucht, wobei sowohl die Quadranten, als auch die Nadel auf das Potential der Kathode gebracht wurden. Wegen der in Fig. 1 angedeuteten eigentümlichen Stellung der Nadel war es nötig, das Elektrometer empirisch zu aichen, weil, obwohl die Kraft bei konstanter Nadelstellung prop. V^2 ist, doch bei gewissen Stellungen die wirksame Componente derselben von der Nadelstellung stark abhängig ist. In der That waren hier die Ablenkungen zufällig nahezu prop. V selbst.

1) Vgl. W. Kaufmann, Wied. Ann. 69. p. 95. 1899.

2) Die Transformatormaschine wurde mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. L. Arons zur Verfügung gestellt.

G ist ein Thomson'sches Galvanometer zur Messung des Kathoden- und Thermostromes; *MM* endlich sind zwei Spulen, welche durch eine Hülfsbatterie betrieben wurden und dazu dienten, die Kathodenstrahlen von dem Körper *S* nach Bedarf abzuhalten. *Es ist wichtig, dass sämtliche Contacte gut und sicher sind, und dass der thermoelektrische Stromkreis *SG* von der Erde gut isolirt sei.*

§ 4. Das Entladungspotential hängt in hohem Maasse von der Lage der Kathode *K* ab. Lag nämlich der Boden von *K* einige Millimeter innerhalb des Ansatzrohres, so war cet. par. das Potential bedeutend höher, als wenn er in den grösseren Raum der Glasglocke hineinragte, sodass das negative Glimmlicht sich frei ausdehnen konnte. Letztere Anordnung wurde daher gewöhnlich gewählt, weil es dann möglich war, bei viel niedrigeren Drucken zu arbeiten.¹⁾

Bei sämtlichen Messungen bestand die Kathode aus Kupfer. Ein Versuch mit einer Aluminiumkathode zeigte, dass wegen der unablässigen Entwicklung von occludirten Gasen es unmöglich war, ein constantes Potential zu erhalten. Hierbei bestand natürlich das ganze Rohr *K* (Fig. 1) aus Aluminium. Da das Rohr durch Siegellack eingekittet war, konnte man nicht das Gas durch Erhitzen der Kathode entfernen. Auch bei Kupfer war die Gasentwicklung so reichlich, dass ein starker Strom durch die Röhre stundenlang bei stetigem Evacuiren geleitet werden musste, bis es möglich war, auch nur annähernde Messungen zu machen. Das Gas wurde nicht nur von der Kathode, sondern auch von den Glaswänden und grossen Metallflächen abgegeben. Eine weitere Schwierigkeit bot die mit der Zeit allmählich eintretende Veränderung der Kathodenoberfläche, welche die Entladung sehr unregelmässig machte, sodass es nötig war, nach wenigen Messungsreihen jedesmal die Kathode herauszunehmen und wieder zu poliren.

Versuche mit der Thermosäule.

§ 5. Dieselbe, von Melloni'scher Construction, bestand aus 49 25 mm langen Wismutantimonelementen; die Fläche

1) Vgl. W. Wien, Wied. Ann. 65. p. 442. 1898.

der Lötstellen betrug 196 mm^2 . Die Säule wurde mittels Hartgummi gut isolirt auf der Glasplatte P (Fig. 1) befestigt.

Zur Messung des Kathodenstromes wurde (Fig. 1) $a\,c$ geschlossen, sodass der in b endigende Poldraht der Säule isolirt, der and're durch das Galvanometer zur Erde abgeleitet war.

Zur Messung des Thermostromes wurde $a\,b$, zur Ableitung des Kathodenstromes gleichzeitig etwa $c\,d$ geschlossen. Doch fliesst hierbei der Bruchteil $w_1/w_1 + w_2$ des Kathodenstromes durch das Galvanometer, wenn w_1 und w_2 die Widerstände bez. von Sdc und $Sba\,Gdc$ vorstellen. Schliesst man aber $c\,e$ anstatt $c\,d$, so fliesst derselbe Bruchteil des Kathodenstromes im entgegengesetzten Sinne wie vorhin durch

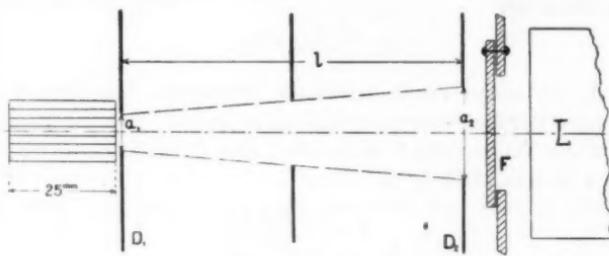


Fig. 2.

das Galvanometer, sofern auch $S\,e\,c$ den Widerstand w_1 besitzt. Das Mittel der beiden um nur einige Procente differirenden Galvanometerablenkungen giebt das vom Kathodenstrom befreite Maass des Thermostromes.

Um den Einfluss der Wärmestrahlung von der Kathode zu eliminiren, wurden vor jeder Beobachtung die Kathodenstrahlen durch die magnetische Einwirkung der Spulen M von S abgehalten und der etwa vorhandene kleine Strom von dem nach Einfall der Strahlen auf S beobachteten in Abzug gebracht.

§ 6. Durch eine Reihe Prüfungen wurde zunächst festgestellt, dass die Thermoströme innerhalb der benutzten Grenzen proportional den auf die Lötstellen fallenden Wärmemengen waren, ganz unabhängig davon, ob ein grösserer oder kleinerer Teil der Fläche getroffen wurde; hierbei wurde stets die Strahlungsdauer von einer Minute als die geeignetste gewählt.

Zur Aichung der Thermosäule wurde dieselbe vor Einfügung in den Apparat der berussten Seite eines siedendes Wasser enthaltenden Leslie'schen Würfels L gegenübergestellt (Fig. 2). Vor Säule und Würfel befanden sich die Diaphragmen D_1 und D_2 mit kreisförmigen Oeffnungen von den Durchmessern $a_1 = 8,3$ mm und $a_2 = 22,0$ mm.

Es wurde die Ablenkung bestimmt, welche unter diesen Umständen ein in den Kreis der Säule eingeschaltetes Galvanometer erfuhr, wenn nach Aufziehen des Schirmes F die Strahlung des Würfels eine Minute lang auf die Säule gewirkt hatte.

Werden Säule und Leslie'scher Würfel als schwarze Körper angesehen, und hat jene die Temperatur 0° , so beträgt die durch Strahlung in der Secunde der Säule zugeführte Wärmemenge

$$h_1 \frac{a_1^2 a_2^2}{16 l^2} \text{ g-Cal.},$$

wo h_1 die zuerst von Lehnebach bestimmte Constante, l den Abstand der Oeffnungen a_1 und a_2 bedeutet. Hat die Thermosäule die Temperatur t , so ist nach dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz statt h_1 zu setzen

$$h_1 \frac{1 - \left(\frac{273 + t}{373} \right)^4}{1 - \left(\frac{273}{373} \right)^4}.$$

So ergiebt sich die der Säule pro Secunde zugeführte Wärmemenge:

$$(5) \quad Q = \frac{h_1}{0,713} \left\{ 1 - \left(\frac{273 + t}{373} \right)^4 \right\} \frac{a_1^2 a_2^2 \pi}{16 l^2} \frac{\text{g-Cal.}}{\text{sec}}.$$

Ist die entsprechende Galvanometerablenkung s_0 , so ist

$$(6) \quad \frac{Q_0}{s_0} = e$$

die Wärmemenge pro Scalenteil, und die der Ablenkung s entsprechende Wärme

$$(7) \quad Q = s \cdot e.$$

h_1 wurde nach F. Kurlbaum¹⁾ gleich 0,0176 gesetzt.

Der Wert $i \cdot V$ (Gleichung 4) in g-Cal./sec ist Kathodenstromstärke in Ampère \times Potentialdifferenz in Volt $\times 0,240$.

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 65. p. 759. 1898.

§ 7. Bei der Aichung befand sich die Thermosäule in freier Luft, bei den Versuchen befand sie sich im partiellen Vacuum, ausserdem wurde bei den Versuchen der Russ von den Lötstellen entfernt (§ 9). Für die Temperaturerhöhung t bez. t' durch Wärmeeinstrahlung W pro Secunde hat man nun im stationären Zustand

$$W = t \cdot A \text{ im ersten Falle,}$$

$$W = t' \cdot A' \text{ im zweiten Falle.}$$

Da die Galvanometerablenkungen mit t proportional sind, so folgt daraus

$$\frac{e'}{e} = \frac{A'}{A},$$

sodass zu setzen wäre

$$Q = s \cdot e' = s \cdot e \cdot \frac{A'}{A},$$

wo $A' < A$ ist. Gleichwohl ist nach (7) gerechnet, also $A' = A$ gesetzt worden. Die Grösse des hierdurch begangenen Fehlers ist um so geringer, je mehr der Wärmeverlust der Lötstellen durch Strahlung und Leitung an die Luft gegen den Wärmeverlust durch Leitung an den massiven metallischen Körper der Thermosäule zurücktritt.

§ 8. Die ersten Versuche ergaben Werte von iV/Q , welche viel grösser als 1 waren, wie folgende Tab. I zeigt. Hierbei bedeutet i den Kathodenstrom, V das Kathodenpotential in Volt und Q die Wärme.

Tabelle I.

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	V	$Q \cdot 10^5$ g-Cal.	iV/Q
0,067	152	2280	90,3	9,18
0,046	138	2470	141	5,80
0,044	113	2490	128	5,50
0,042	99,4	2600	127	4,89

Bei diesen Versuchen waren die Lötstellen wie bei der Aichung berusst. Es ist nun anzunehmen, dass die zur Aichung benutzten langwelligen Wärmestrahlen ziemlich tief im Innern der Russschicht, die Kathodenstrahlen dagegen sehr

nahe der äusseren Oberfläche des Russes absorbirt werden. Wenn nun die Wärmeleitung durch die Russschicht klein ist gegen die Wärmeleitung durch den massiven metallischen Körper der Thermosäule, so kann es kommen, dass bei gleicher Wärmezufuhr die Temperaturerhöhung der Lötstellen bei den Versuchen mit den Kathodenstrahlen kleiner ausfällt als bei der Aichung mit Wärmestrahlung. Es wurde also die Russschicht entfernt, und in der That nahm hierbei das Verhältnis $i \cdot V/Q$ ab.¹⁾

§ 9. Folgende Messungsreihen wurden zunächst nach Fortnahme der Russschicht gemacht.²⁾ Die Bezeichnung ist stets dieselbe wie in Tab. I.

Tabelle II.

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	V	$Q \cdot 10^5$ g-Cal.	$i \cdot V/Q$
0,046	180	3100	412	3,25
0,050	175	3100	397	3,28

Tabelle III.

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	V	$Q \cdot 10^5$ g-Cal.	$i \cdot V/Q$
0,043	122	3150	331	2,80
0,029	116	3500	416	2,34
0,026	100	3620	416	2,09
0,025	65,4	3820	309	1,94
0,022	61,7	4070	344	1,75

1) Zum Teil röhrt dies nach § 7 daher, dass nach Fortnahme der Russschicht die Grösse A (§ 7) einen kleineren Wert A' annimmt, daher Gleichung (7), welche zur Berechnung von Q benutzt wurde, einen zu grossen Wert dieser Grösse liefert. Die durch Fortnahme der Russschicht etwa veränderte Reflexion der Kathodenstrahlen ist auf den Wert $i \cdot V/Q$ ohne Einfluss, sofern nach Merritt $r' = 1$ gesetzt werden kann (§ 2).

2) Die Werte von V , folglich auch von i , trotz der grösseren Reflexion der Kathodenstrahlen (H. Starke, l. c.) sind hier bei gleichem Druck grösser als in Tab. I, weil die Anzahl Hochspannungszelten eine grössere war.

Bemerkenswert ist, dass in Tab. III sowie auch in Tab. I der gemessene Wert von iV/Q bei abnehmendem Druck und Kathodenstrom abnimmt.

§ 10. Um diese Beziehung näher zu untersuchen, wurden verschiedene Versuche angestellt, wobei Kathodenstrom und Druck innerhalb möglichst weiter Grenzen variiert wurden. Im allgemeinen war es ersichtlich, dass das Verhältnis iV/Q mit abnehmender Stärke des Kathodenstromes zuerst stark, dann immer langsamer abnahm. Dies führte auf die Vermutung, dass außer den Kathodenstrahlen auch ein Leitungsstrom von der Kathode zur Thermosäule gelangt, indem nach J. J. Thomson¹⁾ das von den Kathodenstrahlen durchsetzte Gas, also auch das im Innern des Faraday'schen Cylinders befindliche, Leitungsvermögen erlangt. Eine Bestätigung dieser Vermutung ergab sich, als man zwischen c (Fig. 1) und der Erde eine Batterie einschaltete, durch welche die Thermosäule und der Faraday'sche Cylinder auf ein positives oder negatives Potential v gebracht wurden. Der wahre Wert des Verhältnisses iV/Q kann hierdurch nicht beeinflusst werden, sofern für V die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Thermosäule eingesetzt wird, wohl aber der vermutete Leitungsstrom, der stärker oder schwächer werden muss, je nachdem v positiv oder negativ gemacht wird.

Dementsprechend nahm, wie folgende Tabelle zeigt, der scheinbare Wert des Verhältnisses iV/Q zu oder ab, je nachdem $v +$ oder $-$ war.

Druck	v	V	$i \cdot 10^7$ Amp.	$Q \cdot 10^5$ g-Cal.	iV/Q
0,050	+ 70	4050	3,54	34,1	1,01
0,050	0	3980	2,64	30,2	0,84
0,050	- 70	3910	2,29	30,5	0,71

Das Kathodenpotential ist hier $= V - v$; i bedeutet, wie bei allen Messungsreihen, die beobachtete Summe des Kathoden- und Leitungsstromes.

Auf die Änderung, die der Wert von v in dem Wert von Q hervorruft, ist kein Gewicht zu legen, da durch Ladung

1) J. J. Thomson, l. c.

der Säule die Bahn der Kathodenstrahlen zwischen *A* und *C* (Fig. 1) sichtbar verändert wurde.

Als Messungen bei hohen Verdünnungen gemacht wurden, zeigte es sich, dass durch die Ladung der Thermosäule der Wert von iV/Q nicht mehr beeinflusst wurde.

Dass bei hohen Vacuen das Leitungsvermögen der Kathodenstrahlen verschwindend klein wird, hat zuerst J. J. Thomson gefunden.¹⁾

§ 11. Es wurde auch versucht, den Leitungsstrom durch ein über die Oeffnung *o* des Faraday'schen Cylinders (Fig. 1) gelegtes Drahtnetz abzuhalten. Zu diesem Zweck wurde ein kleines Gitter aus mehreren dünnen Platindrähten auf den Cylinder so montirt, dass es von aussen durch die Einwirkung eines Magnetstabes von der Oeffnung *o* beliebig abgelenkt werden konnte. Dadurch konnte man Beobachtungen mit und ohne Gitter unmittelbar nacheinander machen. Messungen nach dieser Weise zeigten, dass die durch das Gitter bewirkte Verminderung des Kathodenstromes auch bei hohen Drucken sehr gering war. Hierbei wurde selbstverständlich die Verminderung des Querschnittes des Strahlenbündels in Betracht gezogen. Bei einem Druck von 0,08 mm und sehr starken Kathodenstrahlen betrug die Verminderung des scheinbaren Kathodenstromes etwa 7 Proc.; bei Drucken unter 0,04 mm war sie kaum mehr wahrzunehmen. Die Unwirksamkeit eines Drahtnetzes ist auch von Starke²⁾ bemerkt worden; derselbe leitet die Kathodenstrahlen durch einen langen, schmalen Canal, um „reine“ Kathodenstrahlen zu gewinnen.

§ 12. Es bleibt noch übrig, den unteren Grenzwert des Verhältnisses festzustellen. Zu diesem Zweck sind sämtliche Messungen, bei denen der Kathodenstrom $< 40 \cdot 10^{-7}$ Amp. war, in der Tab. IV zusammengestellt; jede einzelne Gruppe entspricht einer an demselben Tage, also unter ähnlichen Bedingungen gemachten, Messungsreihe.

Die Unregelmässigkeiten bei den einzelnen Messungen in derselben Gruppe röhren hauptsächlich von den oben erwähnten Störungen durch Gasentwicklung her. Dies ist be-

1) J. J. Thomson, l. c.

2) H. Starke, l. c. p. 52.

sonders merklich, wo der Druck am kleinsten ist. Im allgemeinen aber zeigt das Verhältnis iV/Q eine Abnahme bei abnehmendem Kathodenstrom.

Tabelle IV.

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	V	$Q \cdot 10^5$ g-Cal.	iV/Q
0,035	9,39	4000	99,0	0,91
0,036	9,18	4010	98,7	0,90
0,022	7,75	4200	86,9	0,90
0,019	5,51	4280	66,4	0,85
0,016	4,49	4310	51,4	0,90
0,032	8,57	4200	92,1	0,94
0,025	4,93	4290	59,5	0,85
0,019	3,35	4350	40,5	0,86
0,043	39,7	4130	271	1,45
0,040	26,8	3730	155	1,55
0,040	12,3	3430	73,8	1,37
0,045	5,64	3170	35,8	1,20
0,041	4,96	3080	30,0	1,22
0,052	22,9	4400	183	1,32
0,048	12,5	4170	104	1,21
0,048	8,44	3950	71,0	1,13
0,048	8,37	4050	75,0	1,09
0,048	8,18	3510	26,8	1,00
0,049	3,04	3490	26,4	0,97
0,046	0,90	3000	5,94	1,09
0,046	0,76	3030	5,94	0,93
0,044	4,79	4250	52,8	0,93
0,048	4,73	4010	47,4	0,96
0,048	3,89	4020	40,1	0,94
0,050	2,64	3980	30,2	0,84
0,048	1,15	3500	10,9	0,88
0,042	0,69	3530	6,64	0,89
0,048	24,1	3560	126	1,63
0,046	23,2	3700	122	1,69
0,046	13,5	3950	102	1,26
0,030	7,64	3900	88,2	0,81
0,018	4,13	4200	59,1	0,70
0,018	4,04	4200	58,2	0,70
0,018	2,52	4000	35,3	0,69
0,034	1,62	3105	16,8	0,72

Tabelle IV (Fortsetzung).

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	V	$Q \cdot 10^5$ g-Cal.	iV/Q
0,016	1,13	5320	19,4	0,74
0,014	0,70	5350	11,3	0,80
0,013	0,34	5390	5,87	0,83
0,012	0,23	4700	3,34	0,77
0,012	0,23	4700	3,48	0,74
0,013	4,22	3080	42,5	0,73
0,013	2,29	2710	20,3	0,73
0,013	1,70	2410	13,5	0,73
0,017	11,4	4440	147	0,82
0,026	8,04	3440	94,9	0,70
0,010	4,32	5080	57,2	0,91

Werden nun diese 46 Beobachtungen nach der Stärke des Kathodenstromes in fünf Gruppen geteilt und die Mittel aus den fünf Gruppen genommen, so erhält man:

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	iV/Q
0,041	19,6	1,32
0,035	7,41	0,97
0,026	4,29	0,85
0,033	2,02	0,84
0,023	0,49	0,83

Der scheinbare Wert iV/Q nimmt hiernach mit abnehmendem Kathodenstrom ab, was durch die Einmischung des Leitungsstromes erklärt werden kann. Von dem Wert $i = 4,29$ des Kathodenstromes an abwärts nimmt iV/Q nur wenig ab, woraus zu schliessen wäre, dass der Leitungsstrom hier nicht mehr erheblich ist.

Wenn also der Kathodenstrom von 19,6 auf 0,49, d. h. auf den 40. Teil seines Wertes sinkt, so ändert sich das Verhältnis iV/Q nur um 38 Proc. des Anfangswertes. Dieses Ergebnis spricht jedenfalls dafür, dass die aus der Emissionshypothese abgeleitete gesetzmässige Beziehung (4) (§ 2) nahezu besteht. Doch geben diese Versuche wegen der Bedenken, die nach § 7 und § 9 (Fussnote) gegen die Messung von Q erhoben werden können, über den wahren Wert von iV/Q

keinen sicheren Aufschluss, und sind also in dieser Beziehung nur als orientirende zu betrachten. Es wurde daher Q nach einer mehr einwandsfreien Methode, nämlich nach der von Hrn. Kurlbaum¹⁾ vorgeschlagenen Methode durch das Bolometer gemessen.

Versuche mit dem Bolometer.

§ 13. Ein Flächenbolometer bildet einen Zweig einer Wheatstone'schen Brückenanordnung; die Brücke werde auf Null eingestellt, während ein Strom von der Stärke J den Bolometerzweig durchfliesst, wobei der Bolometerwiderstand gleich w sei. Wird demselben nun durch Strahlung eine Wärmemenge Q pro Secunde zugeführt, so wird die Galvanometeradel in der Brücke eine gewisse Ablenkung erfahren; dieselbe Ablenkung werde dadurch hervorgebracht, dass nach Ablenkung der Strahlung die Stromstärke J_1 im Bolometerzweig auf J_2 erhöht wird. Dann ist nach Kurlbaum

$$Q = w \cdot \frac{J_2}{J_1} (J_2^2 - J_1^2) \text{ Watt},$$

wenn J und w bez. in Ampère und Ohm ausgedrückt sind. Sind die vier Widerstände in der Wheatstone'schen Brücke einander gleich, so ist $J = \frac{1}{2}j$, wenn j die Stromstärke im Batteriezweig bedeutet, und

$$Q = \frac{1}{4} w \frac{j_2}{j_1} (j_2^2 - j_1^2) \text{ Watt}.$$

Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Temperaturverteilung im dünnen Bolometerblech bei Einwirkung des Stromes und der Strahlung als gleich betrachtet werden kann.²⁾

Da nun bei meinen Untersuchungen im allgemeinen es sich nicht empfahl, weder beide Ablenkungen — durch Kathodenstrahlen bez. durch den Strom j_2 — genau einander gleich zu machen, noch die Kurlbaum'sche Interpolationsmethode zu benutzen, so wurde beobachtet: 1. die Ablenkung a_1 bei Stromstärke j_1 unter Einwirkung der Kathodenstrahlen, 2. die Ablenkung a_2 bei Stromstärke j_2 ohne Einwirkung der Kathodenstrahlen.

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 65. p. 746. 1898.

2) F. Kurlbaum, l. c. p. 755.

Man erhält daher folgenden Ausdruck:

$$Q = \frac{1}{4} w \frac{a_1}{a_2} \frac{j_2}{j_1} (j_2^2 - j_1^2) \text{ Watt.}$$

a_2 wurde möglichst gleich a_1 gemacht.

§ 14. Zur Anwendung dieser Methode wurde die Thermosäule S (Fig. 1) in der früheren Anordnung durch ein Bolometer ersetzt, dessen Poldrähte durch die Platte P nach aussen führten. Dasselbe wurde nach dem Verfahren von Lummer und Kurlbaum¹⁾ unter einigen Modificationen hergestellt. Es bestand bei den ersten Versuchen aus einem ca. 0,001 mm dicken, auf einem Messingrahmen befestigten Platinblech, das von dem Rahmen durch Glimmer isolirt war. Die Form des Bolometers ist in B (Fig. 3) dargestellt. Mittels zweier ebenfalls vom Bolometer durch Glimmer isolirten, an beiden Seiten des Rahmens durch Schrauben befestigten Messingstreifen, wurde das Bolometer festgehalten. Da der Rahmen, welcher am Messingboden des Faraday'schen Cylinders sass, zur Erde abgeleitet war, so war dadurch die Sicherheit gegeben, dass alle Kathodenstrahlen, die nicht auf die Bolometerstreifen fielen, durch das Metall des Rahmens ihre Ladung zur Erde abgaben.

Das Diaphragma A (Fig. 1) hatte eine Oeffnung von 20 mm Durchmesser, der Durchmesser der Oeffnung o betrug 12 mm. Es wurde dadurch bewirkt, dass der ganze Bolometerwiderstand von den Kathodenstrahlen getroffen wurde; es wird angenommen, dass unter diesen Umständen die im § 13 genannte Voraussetzung über die Temperaturverteilung erfüllt sei, obgleich die Dichtigkeit der Strahlen im Bündel bekanntlich nicht constant ist.

§ 15. Die weitere Anordnung geht aus Fig. 3 hervor. Die Stromstärke j_1 im Batteriezweig wurde durch das Präzisionsampèremeter M gemessen und durch Einschaltung des Widerstandes R im Nebenschluss zu r von j_1 auf j_2 gesteigert; aus der Widerstandsänderung konnte man dann j_2 sehr genau berechnen, auch wenn bei schwacher Entladung der Unterschied zwischen j_2 und j_1 sehr klein war.

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Wied. Ann. 46. p. 204. 1892.

Das Galvanometer im Brückenzweige war ein Thomson'sches von du Bois-Rubens'scher Construction. Zu den thermischen Messungen wurden zwei 20 Ohm-Rollen mm benutzt; um dabei die Wirkung des Kathodenstromes abzuhalten, wurde ein Punkt zwischen den beiden Rollen zur Erde abgeleitet und durch Einschaltung eines passenden Widerstandes T bewirkt, dass nach Ausschaltung der Batterie der Kathodenstrom keinen Ausschlag hervorbrachte. Zur Messung des Kathodenstromes diente ein 4000 Ohm-Rollensystem n , welches durch Schliessen des Stromschlüssels b zur Erde abgeleitet wurde,

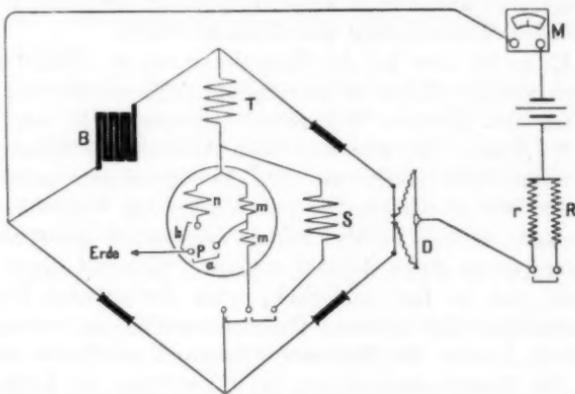


Fig. 3.

während a offen blieb. Dabei war die Batterie ausgeschaltet. Durch den Nebenschluss S konnte die Galvanometerempfindlichkeit nach Bedarf herabgesetzt werden; ausser bei den schwächsten Entladungen war dies bei den bolometrischen Messungen immer nötig. Die Gleitdrahtvorrichtung bei D diente zur letzten Abgleichung der Brückenanordnung.

Die Zweigwiderstände W bestanden aus Manganindraht und wurden möglichst gleich dem Bolometerwiderstand gemacht, kleine Abweichungen wurden berücksichtigt.

Die ganze Anordnung war sehr gut von der Erde isolirt. Die Probe hierfür bestand darin, dass, wenn ein Pol der Batterie zur Erde abgeleitet war, ein empfindliches Galvanometer im Batteriezweig keinen Strom anzeigen.

§ 16. Das Bolometer war bei dieser Anordnung sehr empfindlich; noch bei den schwächsten Entladungen konnte man Messungen machen, obwohl die Fläche des Bolometers bedeutend kleiner als diejenige der Thermosäule war. Die Fehlerquelle durch Gasentwickelung war hierbei auch etwas geringer wegen der Schnelligkeit, womit die bolometrischen Beobachtungen vor sich gingen. Das Bolometer war aber auch gegen Druckänderungen sehr empfindlich; wenn nämlich ein Strom durch die Brücke floss, so zeigte die Galvanometerneedle immer eine Erwärmung des Bolometers an, als das Entladungsgefäß ausgepumpt wurde, welche von der immer kleiner werdenden Wärmeleitung des Gases herrührte.

Es treten aber bei der Herstellung von so kleinen Bolometern gewisse schwer zu beseitigende Fehlerquellen ein. Die Streifen des grössten Bolometers betrugen z. B. nur etwa $11,5 \times 1,3$ mm. Es war nun beim Ablösen des Silbers vom Platin-silberblech nötig, um den Messingrahmen gegen die Salpetersäure zu schützen, denselben mit einem Wachshäutchen zu belegen, welches nachher mittels Terpentinöls gelöst wurde; letzteres wurde durch Alkohol entfernt. Während dieses Verfahrens war es fast unmöglich, trotz der grössten Sorgfalt Verzerrungen der dünnen Bolometerstreifen zu vermeiden. Dadurch konnte der Bolometerwiderstand verfälscht werden oder die Temperaturverteilung bei Einwirkung der Kathodenstrahlen und des Stromes nicht mehr annähernd gleich sein. Ausserdem bildete sich beim Aetzen ein bräunlicher Niederschlag auf den Bolometerstreifen, welcher vielleicht von einer Wirkung der Salpetersäure auf Unreinlichkeiten im Wachs herrührte. Diese Substanz liess sich nicht entfernen und kann irgendwie eine Quelle falscher Messungen gewesen sein.

§ 17. Es wurden vier verschiedene auf Messingrahmen montirte Bolometer benutzt. Die entsprechenden Messungsreihen sind hier kurz angegeben, obgleich wegen der genannten Fehlerquellen mindestens zwei derselben grosse Abweichungen zeigen. Erst bei der Benutzung eines auf einem Schieferrahmen befestigten Bolometers wurden verhältnismässig einwandfreie Messungen erzielt (§ 22).

Bolometer I. Elf Streifen, $11,5 \times 0,66$ mm. Widerstand w bei Zimmertemperatur gleich 26,21 Ohm.

Nur wenige Messungen wurden mit diesem Bolometer gemacht, immer bei hohem Druck.

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	V	$Q \cdot 10^5$ Watt	$i V / Q$
0,116	18,0	2590	213	2,21
0,113	12,3	2610	140	2,28
0,064	22,3	4090	541	1,69
0,055	13,7	4210	376	1,53

Die Werte von $i V$ und von Q sind hier, wie bei allen folgenden Messungen, in Watt [$\text{cm}^2 \text{g/sec}$] anstatt g.cal./sec ausgedrückt.

Bolometer II. Neun Streifen, $11,5 \times 1,0$ mm. $w = 15,74$ Ohm.

Bei den meisten Messungen wurde der Strom von einer grossen, durch einen Elektromotor getriebenen Influenzmaschine geliefert; da sie bei kleinem Druck gemacht wurden (Kathodenstrom von $0,83$ bis $2,70 \cdot 10^{-7}$ Amp.), war kein Gang des Verhältnisses $i V / Q$ vorhanden. Die Mittelwerte sind

$$i = 1,40 \cdot 10^{-7} \text{ Amp.}, \quad \text{Druck} = 0,020 \text{ mm}, \quad i V / Q = 0,81.$$

Bei diesem Bolometer wurden auch folgende Messungen mittels der Hochspannungsbatterie gemacht.

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	V	$Q \cdot 10^5$ Watt	$i V / Q$
0,029	6,37	3920	260	0,96
0,027	5,30	4140	230	0,95
0,028	3,68	4540	184	0,91

Diese Resultate stimmen mit denen durch die Thermosäule erhaltenen gut überein.

Bolometer III. Sieben Streifen, $11,5 \times 1,3$ mm. $w = 8,75$ Ohm.

Bei einer Versuchsreihe wurden Bolometer und Faraday'scher Cylinder abwechselnd auf das Potential Null und $+ 60$ Volt gebracht, indem eine 60 Volt-Batterie, zwischen P (Fig. 3) und der Erde eingeschaltet, das ganze Viereck auf das Potential ihres isolirten Poles erhob. Mittels einer Wippe konnte man die Batterie aus- und einschalten.

Druck	v	$i \cdot 10^7$	V	$Q \cdot 10^5$	iV/Q
0,033	0	5,30	3130	106	1,57
	+60	7,20	3090	119	1,91
0,028	0	2,10	4320	80,8	1,12
	+60	3,23	4200	113	1,20
0,029	0	1,96	5150	75,5	1,33
	+60	4,91	4960	154	1,58
0,030	0	1,90	4230	67,5	1,19
	+60	2,80	4130	88,5	1,31
0,030	0	0,54	3910	20,8	1,02
	+60	0,67	3880	25,3	1,02
0,031	0	0,28	4220	11,9	0,98
	+60	0,56	3900	21,9	1,01

Aus dieser Tabelle geht hervor:

1. Dass, wie bei den Versuchen mit der Thermosäule, die Ladung des Bolometers auf ein positives Potential das genannte Verhältnis um so mehr vergrössert, je stärker der Kathodenstrom, je stärker also das durch ihn dem Gase erteilte Leitungsvermögen ist.¹⁾

2. Dass das Verhältnis bei den kleinsten benutzten Kathodenströmen sich von der Einheit wenig unterscheidet.

In dem letztgenannten Ergebnis scheint eine sehr gute Bestätigung der zu prüfenden Gleichung (4) enthalten zu sein; doch ist es in Widerspruch mit allen übrigen Messungen.

Bolometer IV. Sieben Streifen, $11,5 \times 1,3$ mm. $w = 9,20$ Ohm.

Die Werte des Verhältnisses sind sehr unregelmässig. Folgende sind die Mittelwerte aus drei Beobachtungsgruppen nach Werten des Druckes geordnet:

Druck	$i \cdot 10^7$ Amp.	iV/Q
0,070	9,43	0,81
0,040	11,48	0,76
0,023	0,18	0,72

1) Dass durch Ladung des Bolometers der absolute Wert von Q geändert wird, ist in § 12 erklärt worden.

Ebenso wie bei Bolometer I scheint das Verhältnis bei hohem Drucke von dem Drucke selbst und nicht von i abhängig zu sein. Bei der dritten Gruppe wurden die Kathodenströme mittels eines sehr grossen Jodcadmiumwiderstandes verkleinert.

Auf die obigen Resultate ist wegen der genannten Fehlerquelle bei der Herstellung der Bolometer kein grosses Gewicht zu legen. Doch sprechen sie jedenfalls dafür, dass der Wert von iV/Q etwas kleiner als 1 ist.

§ 18. Es wurde daher ein Bolometer nach dem Kurlbaum'schen Verfahren auf einen Schieferrahmen mittels Kolo-phoniums befestigt; die Befestigungsstellen wurden durch Asphalt-lack bedeckt. Nach dem Aetzen sahen die Platinstreifen absolut rein aus, sie schienen auch von jeder Verzerrung frei zu sein. Um nun die Kathodenstrahlen vom Asphalt bez. vom Schiefer abzuhalten, wurde ein zur Erde abgeleiteter Messingschirm, dessen Oeffnung genau der Fläche des Bolometerwiderstandes entsprach, dicht über dem Bolometer befestigt.

Bolometer V. Sieben Streifen, $7 \times 0,73$ mm. $w = 8,72$ Ohm.

Die Fläche war nur etwa $1/3$ so gross, wie bei den übrigen Bolometern; es war daher die Dichtigkeit der auf verschiedene Teile des Bolometers fallenden Kathodenstrahlen als nahezu constant zu betrachten (vgl. § 18).

Es wurden folgende Messungen gemacht:

Druck	$i \cdot 10^7$	V	$Q \cdot 10^5$	iV/Q
0,038	6,10	2270	76,9	1,80
0,061	5,00	2600	82,3	1,58
0,035	4,80	3480	149	1,12
0,024	2,26	3770	85,5	1,00
0,024	2,09	3560	81,2	0,92
0,030	1,69	4460	92,6	0,81
0,022	1,36	3730	58,0	0,87
0,032	1,09	3740	50,4	0,81
0,032	1,06	3750	47,9	0,83
0,028	0,50	3900	23,6	0,88
0,026	0,255	4740	14,5	0,83
0,023	0,040	4800	2,29	0,84

Daraus ergibt sich, dass der beobachtete Wert des Verhältnisses iV/Q vom Kathodenstrom und nicht vom Druck

abhängt, was wir bei mittleren und kleinen Drucken schon vorhin gefunden haben (§§ 11, 21). Ebenso wie bei Bolometer III steigt das Verhältnis mit wachsendem Kathodenstrom bedeutend stärker als bei den Versuchen mit der Thermosäule.

Das Bolometer V war von den Fehlerquellen der übrigen Bolometer scheinbar annähernd frei; es können daher nur die gewöhnlichen Beobachtungsfehler, insbesondere derjenige durch die Gasentwicklung, in Betracht gezogen werden. Da bei schwachem Kathodenstrom der Fehler kaum grösser als 3 Proc. sein kann, so folgt aus den obigen Messungen, dass, sofern keine noch nicht entdeckte Fehlerquelle vorhanden ist, *der Grenzwert des Verhältnisses iV/Q zwischen 0,80 und 0,86 liegt.*

Schlussfolgerungen.

§ 19. Es bleibt nur noch übrig, die Beziehung zwischen dem gefundenen Grenzwert des Verhältnisses und der zu prüfenden Gleichung (4a) zu untersuchen. Wir haben nämlich nach der Emissionshypothese die Gleichung

$$\frac{iV}{Q} = \frac{1-r}{1-rr'}$$

abgeleitet, wo r den reflectirten Bruchteil der Strahlen darstellt, während die Strahlen bei der Reflexion ihre Energie im Verhältnis $r':1$ verlieren.

Starke¹⁾ hat gefunden, dass Platin ungefähr 40 Proc. der Kathodenstrahlen reflectirt. Nimmt man an, dass dieser Bruchteil der Strahlen vom Bolometer reflectirt wird, d. h. dass in der obigen Gleichung $r = 0,4$, so erhält man, wenn $iV/Q = 0,83$, den Wert $r' = 0,7$.

Dieses Ergebnis steht mit den genannten Versuchen von Merritt (§ 2) in Widerspruch. Letztere sind aber, wie auch der Verfasser selbst zugiebt, leider nicht sehr einwandsfrei. Merritt hat nämlich die Ablenckbarkeit der directen und der reflectirten Strahlen durch die Verschiebung der Phosphoreszenzflecken beobachtet. Es ist nun kaum zu denken, dass der Fleck bei dem reflectirten Strahl auch nur annähernd ebenso scharf sein kann als bei dem directen; ferner sollte man, da

1) H. Starke, l. c. p. 58.

ein Inductorium als Stromquelle benutzt wurde, das Entstehen eines „Kathodenspectrums“¹⁾ erwarten, wodurch beide Flecke sich sehr verändern würden. Daraus ist es leicht einzusehen, dass ein systematischer Fehler bei den Messungen eintreten könnte.

Ob ein solcher Fehler gross genug ist, um den Wert $r' = 1$ anstatt $r' = 0,7$ zu ergeben, lässt sich nicht ohne weiteres sagen; es sei nur erwähnt, dass die Energie der Kathodenstrahlen dem Quadrat der Ablenkbarkeit proportional ist, folglich würde einem Fehler von n Proc. bei der Ablenkbarkeitsmessung ein Fehler von $2n$ Proc. in der Energie entsprechen.

Es wäre jedenfalls sehr wünschenswert, sowohl die Energie als auch die Ablenkbarkeit der reflectirten Kathodenstrahlen auf möglichst einwandfreie Weise zu messen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Warburg, für seine Anregung und vielseitige Unterstützung während dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

1) K. Birkeland, Compt. rend. 123. p. 492. 1896.

(Eingegangen 17. März 1900.)

8. Ueber den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden in Stickstoff und Wasserstoff; von Leo Arons.

1. Metallelektroden haben für die theoretische Untersuchung der Verhältnisse im Lichtbogen vor Kohlenelektroden zwei Vorteile: erstens ist ihr Material besser definiert, zweitens geben sie während des Brennens nicht die grossen Mengen von fremden Gasen aus, die bei Kohlenelektroden das Arbeiten in beliebig variirten Atmosphären fast ausschliessen. Ich habe mich deshalb seit vielen Jahren mit Beobachtungen des Lichtbogens zwischen Metallen beschäftigt; leider stellen sich aber auch hier so zahlreiche Schwierigkeiten ein, dass an Präzisionsmessungen gar nicht zu denken ist. Im Folgenden gebe ich eine Uebersicht über die Resultate, welche ich mit Metallelektroden in N und H erhalten habe. Als Elektricitätsquelle benutzte ich die städtische Leitung (105—110 Volt Spannung); über Versuche mit höheren Spannungen werde ich später berichten.

Die Apparate.

2. Als Elektroden dienten cylindrische Metallstäbe von 5—8 mm Durchmesser, die rechtwinklig gebogen, sich mit den verticalen, 4 cm langen Schenkeln in Abständen von Bruchteilen eines Millimeters bis zu mehreren Millimetern parallel gegenüberstanden. Die horizontalen Schenkel waren zwischen dreieckig ausgefeilten Metallbacken verschraubt, die von Schiefer säulchen getragen werden. Die Schiefer säulchen waren in eine Messingfussplatte eingeschraubt und mit Mennige verkittet. Die Stromzuleitung geschah durch Klemmschrauben an den Metallbacken. Der kleine Apparat stand auf einer gut abgeschliffenen Glasplatte, die an zwei Stellen von 8 mm starken eingekitteten Metallstäben mit Klemmschrauben durchsetzt wurde. Die Platte ruhte auf zwei Glaskästen, die mit Wasser gefüllt waren; in das Wasser tauchten die eingekitteten Metallstäbe, um die Kittung kühl zu halten. Auf die Glasplatte wurde eine gut aufgeschliffene Glasglocke mit ein wenig Fett

aufgesetzt. Die Glasglocke hatte eine Höhe von 20 cm und einen Durchmesser von 10 cm. In zwei Tubulaturen, oben und seitlich unten, waren starke Messingröhren von 6 cm Länge eingekittet, die weiter die angelöteten Schlauchansatzstücke trugen. Die Messingröhren wurden zum Schutz der Kittung mit feuchten Lappen umwickelt. Zum Schutz der oberen Kittung gegen das directe Aufströmen der heissen Bogendämpfe war über dem Bogen ein conisches Glimmerdach (sog. Blaaker) befestigt. Von den Schlauchansatzstücken führten Druckschlauchleitungen zum Gasometer, zur Quecksilberluftpumpe und zu einem offenen Manometer. Der Stromkreis, der von der städtischen Centrale (105—109 Volt Spannung) gespeist wurde, enthielt ausser dem Ampéremeter variirbare Widerstände, von denen die grössten durch Glühlampen gebildet wurden, die bis zur Zahl von 16 nebeneinander geschaltet werden konnten. Neben dem Bogen lag zur Spannungsmessung ein Voltmeter — Volt- und Ampéremeter waren aperiodisch. Zur Entflammung des Bogens dienten die Funken einer Leydenerflasche, die von einem Inductorium erregt wurden. Damit der Hauptstrom nicht durch die secundäre Rolle des Inductoriums verzweigt wurde, was namentlich bei Verlöschen des Bogens bedenklich werden konnte, war nur die eine Belegung der Flasche unmittelbar mit der einen Elektrode des Inductoriums verbunden, während sich zwischen der zweiten Elektrode und der anderen Flaschenbelegung eine kleine Funkenstrecke befand. Solange das Inductorium in Betrieb war, musste das Ampéremeter kurz geschlossen, das Voltmeter abgetrennt sein, um ein sonst ziemlich sicheres Durchschlagen ihrer Windungen zu vermeiden. Der Stickstoff wurde durch vorsichtiges Erwärmen einer concentrirten Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 2NaNO_3 gewonnen und im Gasometer über Wasser aufgefangen; der Wasserstoff wurde aus einer Elkan'schen Bombe nach Durchstreichen dreier Waschflaschen mit Pyrogallollösung in das Gasometer geleitet. Zwischen Gasometer und Versuchsgefäß wurden die Gase scharf getrocknet.

Die Versuche.

3. Mit Recht ist von Frau Ayrton, der gründlichen Untersucherin des Kohlenlichtbogens, betont worden, dass man,

um zu genauen Resultaten zu gelangen, bei jeder Messung völlig constante Verhältnisse abwarten müsse. Bei meinen Versuchen war das leider unerreichbar. Es wurde ein bestimmter, am Manometer abgelesener Druck im Versuchsgefäß hergestellt; aber vom Beginn des Stromes an bewegt sich das Manometer — es sind deshalb die Druckangaben nur als ungefähre zu betrachten. Vor allen Dingen aber verändern sich die Elektroden schnell, sie werden zum grössten Teil weich und würden zusammenschmelzen, wenn man nicht vorher den Versuch abbricht. Es dürfen deshalb auch die Angaben über die elektrischen Grössen nur als ungefähre Werte betrachtet werden. Es wurden mit allen Metallen Versuchsreihen bei aufsteigendem und abnehmendem Gasdruck angestellt, mit den meisten nur bei einem Abstand der Elektroden von ca. 1,4 mm; einige kamen nicht nur bei verschiedenen Abständen, sondern auch mit verschiedenem Durchmesser der Elektroden zur Untersuchung; stets wurde auf zuverlässige Dichtung des Apparates geachtet und diese nach Abschluss der Reihen controlirt; häufig wurden auch bei auffälligeren Vorgängen innerhalb der Versuchsreihen durch Zurückgehen Controlversuche ausgeführt. Trotz aller Vorsicht und Mühe bin ich aber nicht zu Messungsergebnissen gelangt, die ausführlich mitgeteilt zu werden verdienen.

Ergebnisse.

A. Metalllichtbogen in Stickstoff.

I. Qualitative Ergebnisse.

4. Es konnten Messungen an folgenden Metallen ange stellt werden: Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Messing, Pb, Pt und Zn. Zinn schmolz sofort. Höchst auffällig war das Verhalten des Silbers. Während Silber in Luft einen prächtigen Lichtbogen giebt — nach den Messungen v. Lang's¹⁾ erfordert Silber sogar von allen untersuchten Metallen die geringste elektromotorische Kraft zur Erzeugung des Bogens —, gelang es mir zwischen Ag-Elektroden in N überhaupt nicht einen dauernden Bogen zu erhalten. Bei niedrigen Drucken flammt ein Bogen nicht einmal während des Funkenspiels des Inductoriums

1) V. v. Lang, Wied. Ann. 31. p. 389. 1887.

auf; ein solches Aufflackern des Bogens fand ich bei einem Abstand der Elektroden von 1,4 mm erst oberhalb 30 cm Druck. Bei geringerem Abstand der Elektroden (0,5 mm) entstand bei Atmosphärendruck ein Bogen (Stromstärke ca. 13 Amp., Spannung 25—30 Volt); aber auch dieser war nicht dauernd; häufig fanden kurz dauernde Ueberbrückungen durch Silbertröpfchen statt (Spannung 0 Volt); häufig verlöschte der Bogen; ja bisweilen sprang das Voltmeter von 0 auf 108 Volt — dem Sprengen des Kurzschlusses folgte keine Bogenentladung. Bei diesem Versuch betrug der äussere Widerstand ca. 6 Ohm; jede Vermehrung des äusseren Widerstandes machte selbst diesen Bogen unmöglich; unter 6 Ohm konnte ich bei meinen Apparaten nicht hinuntergehen.

Zur Erklärung dieses eigenartigen Verhaltens des Silbers kann man annehmen: 1. bei der Entstehung des Lichtbogens spielen chemische Vorgänge zwischen dem Elektrodenmaterial und dem umgebenden Gas eine Rolle¹⁾; 2. zwischen Silber und Stickstoff besteht nur eine sehr schwache chemische Verwandtschaft. Zu einem ähnlichen Schluss führen Beobachtungen von Kreussler²⁾ über photoelektrische „Ermüdungserscheinungen“, die bei sämtlichen von ihm untersuchten Metallen einschliesslich des Platins auftraten, während sie beim Silber ausblieben³⁾; gleichzeitig konnte bei allen Metallen, mit Ausnahme des Silbers, eine Oberflächenveränderung an den vom Licht getroffenen Stellen durch Anhauchen auch sichtbar gemacht werden. Eine Oxydation unter dem Einfluss der Lichtstrahlen ist ausgeschlossen, da diese beim Silber sicher stärker hätte sein müssen, als beim Platin.

5. Dass sich Metallnitride wirklich bilden, zeigt deutlich das Verhalten des Aluminium.⁴⁾ Die Aluminiumelektroden zeigten sich nach längerem Brennen des Bogens in der N-

1) J. J. Thomson (Beibl. 20. p. 303 ff. 1896) schliesst aus gewissen Erscheinungen bei Gasentladungen, „dass dem Uebergang der Elektricität von dem Gase zur (Metall-)Elektrode die Bildung einer chemischen Verbindung vorhergeht“.

2) H. Kreussler, Verhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 88. 1898.

3) L. Arons, Naturw. Rundsch. 14. p. 454. 1899.

4) l. c.

Atmosphäre mit einer ziemlich starken grauschwarzen Kruste bedeckt, die beim Eintragen in heisse Kalilauge leicht als Nitrid erkannt wird; die grauschwarze Färbung röhrt vermutlich von der ausserordentlich feinen Verteilung her — von Mallet ist 1876 ein Aluminiumnitrid (Al_2N_2) beschrieben worden, das teils amorph von blassgelber Farbe, teils krystallisiert und honiggelb durchscheinend erhalten wurde —, doch ist es auch nicht ausgeschlossen, dass hier ein Nitrid von anderer Zusammensetzung vorliegt, — so sind vom Fe und Ti je zwei, vom Vd gar drei Nitride bekannt. Bemerkenswert ist es, dass nach dem Brennen des Aluminiumlichtbogens der Glimmerschirm und die Glasglocke mit äusserst fein verteiltem Aluminium bedeckt ist — dieser Beschlag bildet sich, indem graue oder bräunliche Rauchwolken vom Bogen ausgehen, namentlich bei höheren Drucken und Stromstärken. Seine ausserordentliche feine Verteilung und das ganz unmetallische Aussehen wie eine gleichmässige dichte graue, in zusammenhängenden Flocken abnehmbare Decke lassen vermuten, dass das Metall erst aus einer chemischen Verbindung (Nitrid) wieder abgeschieden ist. Man hätte anzunehmen, dass sich das Nitrid bei einer gewissen, ziemlich hoch liegenden Temperatur bildet und bei einer noch höheren zerfällt, — dass die Temperatur im Lichtbogen selbst bedeutend höher ist, als an den Elektroden, ist bei Metallelektronen eine bekannte Erscheinung.¹⁾ Auch hätte der chemische Vorgang nichts Auffälliges; so giebt Moissan²⁾ an, dass sich bei der Reduction von Titansäure durch Kohle im elektrischen Ofen bei einem Strom von 350 Amp. und 50 Volt Titanitrid bildete, das erst bei 1000 Amp. und 70 Volt wieder zersetzt wurde; beide sehr hohe Temperaturen lassen sich nach Moissan's Angaben nicht in Graden angeben.

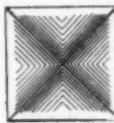
6. Ausser an Aluminiumelektroden liess sich Nitrid nach dem Uebergang des Bogens in der Stickstoffatmosphäre auf chemischem Wege nur noch bei Magnesium nachweisen; die ebenfalls grauschwarze Masse gab schon mit Wasser erhitzt

1) L. Arons, Wied. Ann. 58. p. 84. 1896.

2) H. Moissan, Der elektrische Ofen. Deutsch von Zettel, 1898. p. 25.

NH_3 aus. Bei den übrigen Metallen deuteten nur Färbungen, den Anlassfarben ähnlich, auf Nitridbildungen hin; aber bei allen findet sich auf dem Glimmerschirm, wie auf der Glashölle, meist auch auf der Grundplatte eine Metallstaubdecke ähnlich der beim Aluminium beschriebenen. Namentlich bei geringeren Drucken zeigt sich zunächst fein zerstäubtes Metall als schwarzer Anflug auf der Kathode, wohl auch auf der Anode; ob diese schwarzen Pulver außer beim Platin bekannt sind, weiß ich nicht¹⁾; Nernst²⁾ macht gelegentlich die Bemerkung, dass alle metallisch leitenden Stoffe fein gepulvert schwarz sein müssen. Ich habe die Schwärzung außer beim Pt beim Cu, Al, Fe, Pb, Cd, Zn und Mg beobachtet.³⁾

7. Bevor ich zu den eigentlichen Messungsergebnissen übergehe, führe ich aus den zahlreichen Einzelbeobachtungen hier nur noch an, dass die Messingelektroden sich beim Brennen des Bogens kupfrig färben — der Bogen wird hauptsächlich vom Zn gespeist, sodass sich auch im Staub Cu nur spurenweise findet. Der Bogen zwischen Pt-Elektroden kommt erst bei N-Drucken über 50 cm zu Stande — und auch hier nur bei grossen Stromstärken (> 7 Amp.); er erlischt, sobald auch die Kathode zu glühen beginnt.



Die Kuppe der Anode⁴⁾ ist dabei flüssig; nach dem Erstarren zeigt sie unter dem Mikroskop zahlreiche, sehr niedrige quadratische Pyramiden mit feiner Zeichnung (vgl. Figur), die in grosser Anzahl bei einander lagen, teilweise einander deckend. Das Cd zerstäubt wie die übrigen Metalle, doch kommt es offenbar auch zur Verdampfung; nur so erklärt es sich, dass nach den Versuchen mit Cd-Elektroden sich die Messingteilchen des kleinen Apparates zum Teil mit silberweisser Färbung legirt zeigten.

1) Die Bildung eines „schwarzen Niederschlag“ bei den Lichtbögen zwischen einer Zinkspitze und einer Platinplatte im „Vacuum der Luftpumpe“ erwähnt de la Rive in Pogg. Ann. 76. p. 278. 1849.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 6. p. 41. 1899.

3) Bei Sn und Ag in Wasserstoff vgl. unten.

4) Als Elektroden dienten hier Pt-Stäbchen, die auf Messingstäbe aufgeschraubt waren und sich mit ihren Enden horizontal gegenüberstanden.

II. Quantitative Ergebnisse.

8. V. v. Lang hatte auf Grund seiner sorgfältigen Messung an Metallichtbogen in atmosphärischer Luft (1887) mit aller Vorsicht die Vermutung ausgesprochen, dass die Spannung am Bogen mit der Schmelztemperatur des Metalles zunähme; die einzige Ausnahme bildete damals das Silber; inzwischen hat v. Lang (1897) eine weitere Ausnahme im Aluminium gefunden. Ich stelle die Resultate v. Lang's in atmosphärischer Luft mit den von mir in N bei Atmosphärendruck erhaltenen zusammen; indem ich die Gesamtspannung zu Grunde lege, die ich bei 1,4 mm Elektrodenabstand und 4 Amp. gemessen habe und die sich bei den v. Lang'schen Versuchen aus den Formeln berechnen lässt. Meine Versuche sind nicht genau genug, um Formeln aufzustellen, die den Einfluss des Elektrodenabstandes und der Stromintensität wiedergeben — übrigens ist auch v. Lang in späteren Arbeiten mit Recht von der Formel zurückgekommen, die er 1887 seinen Rechnungen zu Grunde gelegt hat (vgl. unten § 9).

Tabelle 1.
Für den Elektrodenabstand 1,4 mm und die Stromstärke 4 Amp.

Metall	Spannung in Volt		Bemerkungen
	In Luft (v. Lang)	In N (Arons)	
Ag	21	?	
Zn	23	21—22	
Cd	25	21—22	
Cu	27	29—32	
Fe	29	19—22	
Pt	36	29—31	Bei stärkerem Strom gemessen
Al	39	26—29	
Pb	—	18	Bei schwächerem Strom gemessen
Mg	—	21—23	

Die Tabelle zeigt deutlich den Einfluss des umgebenden Gases. Abgesehen von dem besonders charakteristischen Verhalten des Ag, das schon im vorigen Abschnitt besprochen, sehen wir auffällige Unterschiede beim Cu und Fe; während bei allen übrigen Metallen die Spannungen im N kleiner sind,

als in der Luft, ist es beim Cu umgekehrt, und das Fe, das in der Luft zu den Metallen mit höherer Spannung zählt, zeigt in N fast die niedrigste. Wir sind auf Grund dieser Zahlen zu der Annahme berechtigt, dass ganz allgemein bei dem Lichtbogen zwischen Metallen in Stickstoff die chemischen Beziehungen zwischen dem Metall und N eine erhebliche Rolle spielen. Dass beim Metallichtbogen in Luft die Oxydationsvorgänge in erster Linie ins Auge zu fassen sind, hat zuerst de la Rive beobachtet, der bemerkte, dass sich in diesem Fall selbst beim Platin Oxydspuren nachweisen liessen. Eine weitere Einsicht in die Natur der Vorgänge wird man erst erhalten können, wenn die Verhältnisse der Bildung und Zersetzung der Oxyde und Nitride bei sehr hohen Temperaturen untersucht sein werden.

9. Wie schon oben bemerkt, nimmt bei gegebenem Abstand der Elektroden die Spannung an den Elektroden ab, wenn die Stromstärke steigt. Auch v. Lang ist von seiner für den Metallichtbogen in der Atmosphäre gegebenen Formel von der Form $v = a + b i$ zurückgekommen (v Spannung, i Stromintensitäten, a und b Constanten — in b steckt der Abstand der Elektroden); wenigstens stellt er in einer späteren Arbeit¹⁾ über die Aluminiumlichtbogen seine Rechnung mit Formeln an von der Form $v = a + b/i$. Bei meinen Versuchen zeigte sich diese Abnahme der Spannung mit steigender Stromstärke bei allen Drucken. So fand ich z. B. für Zn in N (Elektrodenabstand 1,4 mm)

Stromstärke	0,7	1	1,7	2,3 Amp.
120 mm Druck	23—24	20—21	18—19	16—17 Volt
720 „ „	27—29	25—26	22—23	21—22

und für Mg bei 400 mm Druck

0,6	1,1	2	3	4,8 Amp.
32	25	22	18	17 Volt

1) V. v. Lang, Wied. Ann. 63. p. 192. 1897.

10. Eine zweite Beziehung gilt ebenfalls für alle untersuchten Metalle; überall wächst die Spannung bei gleicher Stromstärke und Abstand mit dem Druck. Als Beispiel führe ich an:

a) Cd, Abstand 1,4 mm, Stromintensität 1,6 Amp.

Druck in mm	10	60	100	220	380	600	750
Spannung in Volt	(12)	16	17	21	22	23	23

b) Pb, Abstand 1,4 mm, Stromstärke 1,8 Amp.

Druck in mm	8	30	90	190	250	370	490	620	730
Spannung in Volt	(18)	(10—20)	(13—18)	15	16	17	17	18	18

c) Zn, Abstand 1,4 mm, Stromintensität 2,4 Amp.

Druck in mm	< 1 mm	11	20	40	60	90	210	330	470	600	710
Spannung in Volt	11	12	13	14	15	16	18	19	20	21	22

d) Mg, Abstand 1,5 mm, Stromstärke 4,5 Amp.

Druck in mm	< 1 mm	90	220	360	490	660
Spannung in Volt	(14)	17	17	20	20	22

Bei niedrigen Drucken (< 40 mm) finde ich einige eingeklammerte Zahlen in den Tabellen — auf diese komme ich zurück (vgl. unten § 13).

11. Ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen die Metalle, wenn man die geringste Stromstärke betrachtet, mit der man den Bogen zwischen ihnen in N betreiben kann.

Bereits oben war erwähnt, dass der Bogen zwischen Ag-Elektroden erst bei Atmosphärendruck mit einer Stromstärke von ca. 13 Amp. zu erhalten war [auch bei nur sehr kleinem Abstand (0,5 mm) der Elektroden und unter grossen Schwierigkeiten (vgl. oben p. 702)]; auch bei Pt war (vgl. oben p. 705) ziemlich hoher Gasdruck und grosse Stromintensität nötig, wenn der Bogen brennen sollte.

Schwächste Ströme, die unter den gegebenen Verhältnissen bei Atmosphärendruck in N erhalten werden konnten (Abstand 1,4 mm).

Metall	Stromint. (Amp.)	Spannung (Volt)	Metall	Stromint. (Amp.)	Spannung (Volt)
Pb	0,6	24	Fe	1,1	31
Zn	0,6	28	Cu	3	33
Mg	0,6	31	Al	4	29
Cd	0,9	28	Pt	7	30

Würden wir einen anderen als Atmosphärendruck wählen, so könnte die Reihenfolge eine ganz andere werden. Für einzelne Metalle giebt es nämlich Druckgebiete, innerhalb deren sich schwächere Ströme herstellen liessen, als bei Atmosphärendruck. In diesem Sinne haben folgende Metalle ein ausgesprochenes Optimum.

Metall	Druckgebiet des schwächsten Stromes	Stromintensität (Amp.)	Spannung (Volt)
Zn	300—400 mm	0,3	32
Cd	100—250	0,3	ca. 25
Al	100—500	2,4	29

12. Bei sehr geringen Drucken (< 1 mm) konnte im allgemeinen nicht beobachtet werden, da die einleitende Entladung des Inductoriums und der Leydener Flasche nicht zwischen den nahestehenden Elektroden überging, sondern einen Weg zwischen entfernteren Metallteilen suchte. Während des Brennens des Bogens zu diesen niedrigen Drucken zu gelangen, war wegen der erheblichen Zeitdauer nicht möglich. Nur bei Zn und Mg konnte auch bei den geringsten Drucken gemessen werden, da der Bogen im allgemeinen eine sehr feine Brücke von hohem Widerstand zurückliess, die aber das Angeben des Bogens ohne einleitende Entladung höherer Spannung ermöglichte. Diese Brücke hatte beim Zn stets das Aussehen eines feinen kohlschwarzen Fadens, beim Mg war sie nicht so fein und von grauschwarzer Färbung.

Beim Zn beobachtete man bei einem Druck < 1 mm z. B. (Abstand 1,4 mm) 11 Volt Spannung bei einer Stromstärke von 2,4 Amp. Der Bogen bestand aus einer grossen, kugeligen, beweglichen Flamme; sie hatte eine pfirsichblütenartige Farbe, im Innern einen kleinen blauen Kern; bei höheren Drucken

blieb bloss dieser blaue Kern bestehen. Auch sonst zeigten sich bei den niedrigsten Drucken besondere Erscheinungen — so überzieht sich die Anode bisweilen auf ihrer ganzen Länge mit einer mattgelben Glimmlichthaut, bisweilen setzt die Entladung an der Anode mit einem blutroten Fleck an. Von grösserer Bedeutung sind die quantitativen Änderungen, die bei dem *Magnesium*-lichtbogen mit der Änderung des Aussehens verbunden sind.

So zeigte sich bei einem Druck < 1 mm und einem Elektrodenabstand von 3 mm neben einer ziemlich gleichmässig grünen Entladung (charakteristische Färbung des Mg-Bogens) ein blassblauer Bogen, der an der Anode in rosa überging; für den engen grünen Bogen las man bei einer Stromstärke von 4,8 Amp. die Spannung 14 Volt ab, dem grösseren blassblauen entsprach bei 4,3 Amp. die Spannung von 28 Volt — der äussere Widerstand im Stromkreis war nicht geändert —, die Entladungen wechselten ziemlich schnell miteinander ab, die Ablesungen sind infolge dessen nicht sehr genau.

13. Dieser Wechsel zwischen zwei Entladungsformen beim Magnesium zeigt sich auch noch in höheren Drucken bei geringeren Stromintensitäten. So waren bei 8 mm Druck die grünen Bogenströme oberhalb 4 Amp. stabil, dagegen erhielt man bei etwas grösserem Widerstand den grünen Bogen (3,1 Amp. 18—20 Volt) abwechselnd mit dem blassblauen (3,0 Amp. 24—26 Volt); ja selbst bei 200 mm zeigt der Bogen mit möglichst geringer Stromstärke (ca. 1 Amp.) beide Entladungsformen, das Voltmeter schwankt zwischen 28 und 40 Volt. Auch bei den meisten anderen Metallen zeigten sich ähnliche Erscheinungen. Beim Cu ist der Bogen bei niedrigen Drucken (wenige Millimeter) bisweilen gelblich-rosa, statt grün; beim Aluminium halb blau, halb hellrosa; beim Eisen zeigt sich statt des charakteristischen tiefblauen Bogens bisweilen ein halb rosa, halb hellblauer, und zwar bei Drucken bis zu 100 mm, wenn die Stromstärke genügend klein (der Vorschaltwiderstand genügend gross) ist etc. Auf diesem Wechsel der Entladungsart beruht die Unsicherheit der eingeklammerten Zahlen der Tab. a), b) und d) des § 10.

14. Es scheint, als ob man bei Anwendung grösserer elektromotorischer Betriebskräfte zu noch ausgesprochenen Erscheinungen gleicher Art gelangen kann. Ich habe vor

einigen Jahren eine grosse Reihe diesbezüglicher Versuche ausgeführt, von denen ich einige charakteristische hier erwähnen möchte. Als Stromquelle diente ein Gleichstromtransformator (elektromotorische Kraft 680 Volt); die Anode war ein Eisenstab von etwa 6 mm Durchmesser, als Kathode diente eine Quecksilberkuppe von ca. 20 mm Durchmesser; das Gas war atmosphärische Luft, deren Druck mittels Luftpumpe beliebig variiert werden konnte; der Bogen kam nämlich in einem Glasrohr zu Stande, in dessen oberes geschlossenes Ende der Eisenstab eingekittet war, während die Quecksilberkuppe durch Heben und Senken eines grösseren, mit dem unteren Rohrende durch Schlauch verbundenen Gefäßes voll Quecksilber eingestellt werden konnte. Der abgeschlossene Raum stand durch ein Ansatzrohr mit der Luftpumpe in Verbindung. Bei niedrigen Drucken und gewissen äusseren Widerständen, die im Verhältnis 1:2:4 gesteigert werden konnten, ergaben sich zwei verschiedene Entladungsarten, von denen die mit grösserer Stromstärke dem Lichtbogen glichen, die mit schwächerer der Glimmentladung ähnelten, der Elektrodenabstand betrug 2,5 cm.

Druck	Widerstand (in willkürl. Maass)	Stromstärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Durchschnittliche Dauer des Vorgangs	Bemerkungen
10 mm	1	0,47	88	20 sec	20 sec Mittel aus { 27 10 10 20 35 20
		0,18	440	6,5	6,5 sec Mittel aus { 13 5 10 5 1 5
	2	0,23	105	7	7 sec Mittel aus 1, 15, 7, 3, 14, 2
		0,10	410	23	23 sec Mittel aus 4, 33, 35, 20, 26
	4	—	—	—	
		0,047	400	dauernd	
70 mm	1	0,32	250	—	Welche Entladungsart eintritt, hängt davon ab, ob zur Einleitung das Hg mit dem Fe zur Berührung gebracht, oder ihm nur genähert wird. Der Bogen schlägt leicht in die andere Entladung über.
		0,12	510	—	
	2	0,12	330	—	
		0,058	530	—	

Von besonderem Interesse erscheinen mir die Zahlen bei 10 mm Druck. Zwei verschiedene, ziemlich stabile Zustände springen in verhältnismässig regelmässigem Rhythmus in einander über; je nach der Grösse des äusseren Widerstandes dauert jedesmal der eine oder der andere länger an.¹⁾

B. Metallichtbogen in Wasserstoffatmosphären.

15. In Wasserstoff waren die Messungen noch schwieriger auszuführen als in Stickstoff. Diese Erfahrung ist nicht neu, so schreibt Graham²⁾, der die Glimmentladung auch in H-Röhren mittels einer grossen constanten Batterie untersuchte, dass mit derselben Batterie zwar Ströme bis zu erheblich höheren Drucken durch H geleitet werden konnten, als durch N — aber „mit H konnten wegen der Unstetigkeit des Stromes nur sehr dürftige Messungen gemacht werden“. Das bezieht sich auf Graham's Versuche unter Benutzung von Pt-Elektroden, mit Al-Elektroden war der Strom noch viel schwankender. Frühere Versuche, Metallichtbogen in H-Atmosphären zu erhalten, sind fehlgeschlagen; so führt Herwig³⁾ aus: „Bei der von mir verwandten Batterie von 50 Grove'schen Elementen der gewöhnlichen Grösse werden überhaupt nur sehr unvollkommene Lichtbogen in Wasserstoff erzielt und kam ich dabei zu keinen scharfen Resultaten.“ Auch Grove vermochte keine Metallichtbogen in H zu erzielen. Die von Herwig benutzte Spannung (50 Grove = 95 Volt) war nicht erheblich geringer, als die von mir angewendete (ca. 106 Volt). So ergab sich denn auch bei meinen Versuchen, dass bei manchen Metallen überhaupt kein Lichtbogen in H erzielt werden konnte, bei anderen nur unter ganz bestimmten Umständen, bei keinem in H-Atmosphären von mehr als 400 mm Druck. Die wichtigsten Ergebnisse führe ich bei den einzelnen Metallen an. Allgemein ist zu bemerken, dass bei allen Metallen, die überhaupt den Bogen zeigten, die zerstäubte

1) Ueber das Umschlagen zweier Entladungsformen ineinander vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 55. p. 370. 1895; ferner L. Arons, Wied. Ann. 58 p. 89. 1896. Ueber die Möglichkeit zweier stabiler Zustände einer Gasentladung bei gleichen äusseren Bedingungen vgl. W. Kauffmann, Göttinger Nachr. 1899. p. 246 f.

2) P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 59. 1898.

3) H. Herwig, Wied. Ann. 29. p. 523. 1873.

Menge sich zum grossen Teil als feinster schwarzer Staub völlig analog dem Platinschwarz zeigte; namentlich fand sich dieses Metallschwarz stets auf der Kathode abgesetzt.

16. *Kupfer* in H. Selbst bei einem Abstand von nur 0,1 mm und einem äusseren Widerstand von nur 6 Ohm kommt kein dauernder Bogen zu stande. Der während des Spielens des Inductoriums aufflackernde Bogen zeigte meist eine rosa-violette Färbung; das für Kupfer charakteristische Grün tritt nur selten hervor.

17. *Eisen* in H. Nur sehr starke Ströme können den Bogen erzeugen. Von niedrigen Drucken ausgehend erhielt ich erst bei 65 mm einen Strom von ca. 12—13 Amp., der mit 28—30 Volt einsetzte; bei starkem Funkensprühen geriet auch die Kathode ins Glühen, die Spannung stieg auf 38 Volt, dann schmolzen die Elektroden zusammen, die Anode war flüssig geworden.

18. *Silber* in H. Erst Ströme von 12—13 Amp. liefern gelegentlich einen Bogen; so erhielt ich z. B.

bei 15 mm	29—29 Volt
„ 65	35—39
„ 350	29—30

häufig verlöscht der Bogen; anderenfalls muss er bald unterbrochen werden, da die Anode sehr rasch zu schmelzen beginnt; sicher ist das Eintreten des Bogens nicht. Oberhalb 400 mm trat er nie ein.

19. *Platin* in H. Die Druckgrenzen, innerhalb deren ein Bogen zu stande kommen konnte, waren 15 und 140 mm; die geringste Stromstärke war 9,5 Amp. Beide Elektroden glühen; häufig verlöscht der Bogen von selbst; anderenfalls muss der Strom unterbrochen werden, weil die Anode weich wird. Die Zerstäubung ist sehr beträchtlich und besteht ausschliesslich in Platinschwarz. Bei 1,4 mm Abstand der Elektroden und einer Stromintensität von etwa 11 Amp. ergab sich

bei einem Druck von	19	25	30	50	70	90	130 mm
eine Elektrodenspannung von	29	28	28	32	36	40	42 Volt

und ähnlich für ca. 9,6 Amp.

bei einem Druck von	25	30	50
eine Elektrodenspannung von	31	29	38

20. *Zinn in H* ergab nie einen Bogen, ausser während des Laufes des Inductoriums. Schon dabei trat Schmelzung ein. Es zerstäubte grauschwarz; an der Kathode fand sich ein höchst feines „Zinnschwarz“.

21. *Blei in H*. Bei 4 mm Druck gelang es bei den Stromstärken von ca. 1,6 bez. 1,8 Amp. Spannungen von 27—22 und 30—20 Volt zu messen. Der Bogen war blau, an der Anode rosa-gelblich. Bei höheren Drucken trat der Bogen nur ein, während das Inductorium spielte. Die Anode schmolz bei 100 mm.

22. *Aluminium in H*. Bei 1,4 mm Entfernung konnte selbst bei niedrigstem äusseren Widerstand (6 Ohm) kein Bogen erhalten werden. Bei 0,1 mm Abstand und 100 mm Druck konnte einmal ein Bogen von ca. 28 Volt Spannung bei 3 Amp. gemessen werden. Bei diesem schwächsten, überhaupt möglichen Strom schmolzen die Elektroden sofort zusammen, sodass weitere Versuche aussichtslos erschienen. Bemerkenswert scheint es, dass der Aluminiumbogen hier, wie bei den Versuchen in N, stets das Bandenspectrum des Aluminiums zeigte, auf dem mehr oder weniger deutlich einige Aluminiumlinien erschienen. Sauerstoffanwesenheit halte ich für ausgeschlossen; es zeigte sich nirgends eine Spur von Aluminiumoxyd und in dem Staub waren mikroskopisch kleine, silberblanke Aluminiumkugelchen zerstreut; an der Kathode war ein Absatz von „Aluminiumschwarz“ sichtbar.

Kayser¹⁾ meint (1883), dass Lockyer das Bandenspectrum des Aluminiums wohl mit Recht für das Spectrum des Oxydes hält, obgleich er die Versuche von Ciamician in Wasserstoffatmosphären anführt. Noch in letzter Zeit bemerkte Hemsalech²⁾: „J'ai seulement observé que la présence de l'oxygène est favorable, sinon essentielle, pour l'obtention

1) H. Kayser, Spectralanalyse, 1883. p. 232.

2) G. A. Hemsalech, Journ. d. Phys. (III) 8. p. 655. 1899.

de ce spectre de bandes.“ Ich glaube, dass man das Bandenspectrum unbedingt dem Aluminium selbst zuschreiben muss. Auch bei den Versuchen mit Cadmium erhielt ich häufig, sowohl in N wie in H, neben den hauptsächlichsten Cd-Linien ein Bandenspectrum im Violett.

23. *Cadmium in H.* Auch mit Cadmium war ein Bogen oberhalb 150 mm nicht zu erhalten, wobei allerdings zu bemerken ist, dass Ströme über 4 Amp. — bei höheren Drucken (grössere Spannung!) über 3,2 Amp. nicht angewendet werden konnten. Ströme unter 1 Amp. konnten nur bei Drucken zwischen 14 und 50 mm erhalten werden. So erhielt ich bei 14 mm Druck (Elektrodenabstand 1,4 mm) 0,9 Amp. und 30 Volt; bei 36 mm Druck

Amp.	0,3	0,5	0,8	1,3
Volt	45—50	35—45	35—40	30

Bei 36 mm entsprachen den Stromstärken unterhalb 1 Amp. wieder zwei Entladungsformen; während der Cd-Bogen im allgemeinen tiefblau ist, war die Entladung bei höherer Spannung an der Anode rosa, sonst blassblau. Bisweilen bemerkte man an der Anode eine mattrosa Glimmhaut und einen höchst fein geschichteten, rosafarbenen positiven Teil der Entladung, während die Entladung an der Kathode blau blieb.

Bei stärkeren Strömen wuchs die Spannung mit dem Druck erheblich; so erhielt ich bei

10 mm Druck	{	2,8 Amp.	20 Volt
		3,9 "	17 "
dagegen bei			
140 mm Druck	{	2,3 "	38 "
		3,2 "	35 "

Bei 140 mm Druck verlöschte der Bogen mit 2,3 Amp. sehr bald.

24. *Zink in H.* Oberhalb 300 mm Druck ist der Bogen nicht zu erhalten; vermutlich liegt die Grenze noch erheblich tiefer. Bei einem Abstand von 1,4 mm und einer Stromstärke von 2,3 bis 2,7 Amp. erhielt ich

Druck	Amp.	Volt
30 mm	2,4	28
60	2,7	31
90	2,5	37
135	2,3	43

Doch sind die Zahlen hier besonders unsicher; es scheint als ob gelegentlich der entwickelte Zn-Dampf den H ganz aus der Bogennähe verdrängen kann, sodass der Bogen in einer Zn-Dampfatmosphäre brennt. Die Spannung sinkt dann erheblich. So machte ich bei einem länger fortgesetzten Versuch (Abstand der Elektroden 1,4 mm, Druck 135 mm) folgende Ablesungen:

Amp.	2	1,9	2	2,2
Volt	43—45	47—43	50—41	27

25. *Magnesium in H.* Bei 350 mm Druck war der schwächste Strom, der den Bogen gab, ca. 5 Amp. bei etwa 40 Volt; doch trat hierbei sofort Zusammenschmelzen der Elektroden ein. Oberhalb dieses Druckes war ein Bogen nicht zu erhalten. Bei sehr niedrigen Drucken aber (2—30 mm) wurden wieder zwei Entladungsarten beobachtet. So bestand die Erscheinung bei 2,5 mm Druck (Elektrodenabstand 1,4 mm) gelegentlich aus zwei getrennten Lichtkugeln an der Spitze der Anode und der Kathode; die Farbe war an der Anode rosa, an der Kathode grün. Der eigentliche Bogen ist ganz grün. Bei 1,1 Amp. betrug die Spannung hier 50—60 Volt. Bei 30 mm gelang es, Ströme unter 1 Amp. wenigstens für kurze Zeit zu erhalten. So entstand ein Bogen mit 0,7 Amp. und 50—60 Volt; der Strom stieg auf 0,9 Amp., die Spannung sank auf 30—40 Volt — dann verlöschte aber der Bogen von selbst. Bei höherem Druck steigt die Spannung, wie gewöhnlich, mit diesem. So erhielt ich bei ca. 2 Amp.

Druck	75	150	260 mm
Volt	36	41	47

26. *Messing in H.* Die Versuche mit Messing wurden angestellt, weil hier durch das Zn ein Bogen zu Stande kommt, während die Elektroden dauerhafter sind als reine Zn-Elektroden. So konnte man hier den Bogen brennen lassen, während durch Zustromen von H der Druck wuchs, und so die Grenze bestimmen, oberhalb deren der Bogen sich nicht mehr hält. Es ergab sich bei einem Abstand von 1,4 mm

a)			b)		
Druck	Amp.	Volt	Druck	Amp.	Volt
108 mm	1,7	56	105 mm	2,6	49
—	—	58	140	—	47
140	—	60	170	—	55—42
—	—	62	200	2	63 (verlöschte)
155	1,4	65 (verlöschte)			

In der Tab. b) macht sich die bei den Versuchen mit Zn-Elektroden erwähnte Spannungsabnahme durch längeres Brennen bemerkbar (Verdrängung des H durch Zn-Dampf § 24).

Nach den Versuchen zeigte sich die Messinganode innen völlig kupferrot; unter dem Mikroskop sah man viele Schmelzkügelchen aus Cu. Die Kathode hatte, wie bei den meisten Metallen, eine gerauhte Oberfläche bekommen; ausserhalb des Streifens, der der Anode unmittelbar gegenübergestanden, hatte sie alle möglichen Färbungen von rot bis blau angenommen; an einzelnen Stellen fanden sich kleine schwarze Ablagerungen, offenbar von Zn aus der Anode.

27. In grossen Zügen lassen sich die Metalle bezüglich des Lichtbogens in H folgendermaassen ordnen:

Kupfer und Aluminium, die in N sehr schöne Bogen lieferten, versagen in H so gut wie vollständig. Platin und Silber erfordern sehr hohe Stromstärken, die sofort die Elektroden gefährden, sodass namentlich das Silber für Messungen fast ungeeignet ist. Dasselbe gilt für das Eisen und namentlich wegen des niedrigen Schmelzpunktes für Blei — das Zinn ist überhaupt ungeeignet. Am günstigsten verhalten sich Cadmium, Zink und Magnesium. Inwieweit dieses Verhalten der Metalle in H-Atmosphären mit den chemischen Beziehungen zwischen ihnen und dem Gas zusammenhängt, dürfte bei der geringen Kenntnis von den Hydriden, die zum Teil überhaupt

noch nicht dargestellt, und soweit sie dargestellt, zum Teil noch bestritten sind, noch nicht zu entscheiden sein.

Zum Schluss betone ich noch einmal, dass, abgesehen von der durch die Natur der Versuche bedingten Unsicherheiten, die vorgelegten Resultate nur Geltung haben für das Bereich von Stromstärken und Spannungen, das mir zur Verfügung stand. Dass man die Stromstärken noch erheblich steigern kann, erscheint mir zweifelhaft; immerhin ist es nicht ganz ausgeschlossen, wenn man massivere Elektrodenformen wählt. Dagegen glaube ich, dass man mit höheren Spannungen noch zu interessanten Ergebnissen gelangen kann — die Versuche werden sogar einfacher auszuführen sein, da man voraussichtlich mit geringeren Stromstärken wird arbeiten können. Versuche in dieser Richtung (vgl. § 14) habe ich vorbereitet — hoffentlich findet sich bald die Gelegenheit zu ihrer Ausführung!

Berlin, März 1900.

(Eingegangen 21. März 1900.)

9. Entropie und Temperatur strahlender Wärme; von Max Planck.

§ 1. Einleitung und Inhaltsübersicht.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ über irreversible Strahlungsvorgänge habe ich einen Ausdruck für die Entropie der strahlenden Wärme aufgestellt, welcher allen Anforderungen, die einerseits von der Thermodynamik, andererseits von der elektromagnetischen Lichttheorie an die Eigenschaften dieser Grösse gestellt werden, Genüge leistet. Auf den Zustand der stationären Wärmestrahlung im freien Vacuum angewendet liefert dieser Ausdruck gerade diejenigen Beziehungen zwischen den auf die einzelnen Wärmefarben entfallenden Strahlungsintensitäten, welche durch das Wien'sche sogenannte Energieverteilungsgesetz angegeben werden. Weiter von mir unternommene Versuche, den Ausdruck der Strahlungsentropie so abzuändern bez. zu verallgemeinern, dass er immer noch allen theoretisch wohlgegründeten thermodynamischen und elektromagnetischen Sätzen Genüge leistet, führten mich durch ihren negativen Erfolg zu der Ansicht, dass der aufgestellte Ausdruck, und daher auch das Wien'sche Energieverteilungsgesetz, eine notwendige Folge der Anwendung des Principes der Vergrösserung der Entropie auf die elektromagnetische Strahlungstheorie ist.

Während nun das Wien'sche Gesetz durch die neuesten Beobachtungen von F. Paschen²⁾ wieder im wesentlichen bestätigt worden ist, haben O. Lummer und E. Pringsheim³⁾ bei ihren auf grössere Wellenlängen ausgedehnten Messungen Divergenzen von so erheblicher Natur gefunden, dass M. Thiesen⁴⁾

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 69. 1900.

2) F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaft. zu Berlin p. 959. 1899.

3) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. p. 215. 1899.

4) M. Thiesen, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 2. p. 37. 1900.

dadurch veranlasst wurde, die Wien'sche Formel für die Strahlungsintensität einer bestimmten Wellenlänge durch eine andere Formel zu ersetzen, welche einerseits sowohl dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz der Gesamtstrahlung als auch dem von Wien thermodynamisch begründeten sogenannten Verschiebungsgesetz Genüge leistet, andererseits aber die von Lummer und Pringsheim gemessenen Zahlenwerte mit merklich besserer Annäherung darstellt.

Obschon nun ein Conflict zwischen Beobachtung und Theorie wohl erst dann als zweifellos constatirt gelten kann, wenn die Zahlen der verschiedenen Beobachter miteinander hinreichend übereinstimmen, so bildete die zwischen den Beobachtern schwebende Frage doch auch für mich eine Anregung, die theoretischen Voraussetzungen, welche zu dem oben erwähnten Ausdruck der Strahlungsentropie führen, und an denen also jedenfalls etwas geändert werden müsste, wenn das Wien'sche Energieverteilungsgesetz sich nicht als allgemein gültig erweisen sollte, übersichtlich zusammenzustellen und einer geschärften Kritik zu unterziehen. Das Wesentliche davon möchte ich hier in Kürze mitteilen, namentlich auch einen bei dieser Gelegenheit gefundenen Weg zur directen Berechnung der Strahlungsentropie, deren Wert ich in meiner vorigen Arbeit ohne weitere Vermittelung einfach durch Definition eingeführt hatte. Da sich durch diese Berechnung wieder gerade der nämliche Ausdruck der Entropie ergiebt, so ist meine Ansicht über die Bedeutung desselben noch mehr befestigt worden, wenn sich auch die Gründe, welche dieselbe stützen, zum Teil etwas verschoben haben.

Schliesslich folgt noch als eine specielle Anwendung des Wien'schen Gesetzes, das ja für Wellenlängen bis zu etwa 5μ hinauf von sämtlichen genaueren Messungen bestätigt wird, die Formel zur numerischen Berechnung der Temperatur einer monochromatischen, aus homocentrischen Bündeln bestehenden Strahlung, welche von einer kleinen Fläche emittirt und dann durch ein System centrirter brechender Kugelflächen (Spiegelung inbegriffen) nahe der Axe hindurchgegangen ist. Die Temperatur der hinter der letzten brechenden Fläche auftretenden Strahlung ist nach ihrer elektromagnetischen Definition vollständig und ausschliesslich bestimmt durch die natürliche

„Helligkeit“¹⁾ des von ihr entworfenen Bildes, und diese Grösse lässt sich ihrerseits berechnen aus der Gesamtintensität der Strahlung, der Grösse der Bildfläche, und dem räumlichen Oeffnungswinkel (Maximaldivergenz), mit welchem sich die Strahlen eines jeden homocentrischen Bündels in dem zugehörigen Bildpunkte treffen. Nicht nötig dabei ist aber die Messung der Temperatur des Körpers, aus welchem die Strahlung ursprünglich herstammt, und ebensowenig die Berücksichtigung der Energieverluste, welche die Strahlung auf ihrem Wege durch Reflexion an den verschiedenen brechenden Flächen, Absorption etc. etwa erlitten hat.

Soviel ich weiss, giebt es immer noch Physiker, welche die Ansicht vertreten, dass man nicht von der Temperatur eines Wärmestrahles an sich sprechen darf, sondern nur von der Temperatur des Körpers, welcher den Strahl emittirt. Nach dieser Ansicht könnte man in dem vorliegenden Falle die aus dem Linsensystem austretende Strahlung überhaupt nicht thermisch charakterisiren, ohne sowohl auf ihre Entstehung, als auch auf die ganze Geschichte ihrer Fortpflanzung durch alle brechenden Flächen Rücksicht zu nehmen. Das wäre im allgemeinen ein sehr umständliches und überflüssiges Verfahren. Denn es kommt schliesslich doch nur darauf an, welche Eigenschaften die Strahlung besitzt an dem Orte, wo sie ihre Wirkungen äussert, und nicht darauf, welche Eigenschaften sie früher einmal besessen und nachträglich vielleicht teilweise wieder verloren hat. Uebrigens hat sich das Bedürfnis, der Strahlung eine selbständige Temperatur beizulegen, in bestimmten Fällen schon deutlich fühlbar gemacht, so z. B. dadurch, dass man es vorteilhaft findet, von einer „scheinbaren“ oder „Effectiv“-Temperatur der Sonne zu sprechen, d. h. von der Temperatur, welche die Sonne haben müsste,

1) Die Beziehungen der Helligkeit zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie (und somit auch zur Temperatur) sind von H. v. Helmholtz erörtert worden in den Vorlesungen über die elektromagnetische Theorie des Lichtes, herausgegeben von A. König u. C. Runge, p. 296. 1897 (Leop. Voss), eingehender noch in den demnächst zu veröffentlichten Vorlesungen über die Theorie der Wärme, in deren Manuscript ich durch ein freundliches Anerbieten des Herausgebers, Hrn. F. Richarz, Einblick erhielt.

um der Erde die tatsächlich zu beobachtende Gesamtstrahlung zuzusenden, wenn sie 1. strahlte wie eine schwarze Fläche von gleicher Grösse, und wenn 2. unterwegs keine Strahlungsenergie verloren ginge. Die Effectivtemperatur der Sonne ist nichts anderes als die wirkliche Temperatur der Sonnenstrahlen, und demgemäß wäre es wohl noch rationeller, diese Bezeichnung auch direct anzuwenden, statt von einer doch bloss fingirten Temperatur der Sonne zu reden. Hierzu kommt noch, dass die Sonnenstrahlen verschiedener Farbe gar nicht dieselbe, sondern verschiedene Temperaturen besitzen, da die Energieverteilung im Sonnenspectrum von der des schwarzen Körpers abweicht. Es muss daher jedem monochromatischen Sonnenstrahl eine besondere Temperatur zugeschrieben werden, die aus der angegebenen Formel berechnet werden kann.¹⁾

§ 2. Physikalische Grundlagen der Theorie.

Die ganze hier behandelte Theorie gründet sich auf den Kirchhoff'schen Satz, dass ein rings durch spiegelnde Wände abgeschlossenes Vacuum, in welchem beliebige ponderable Körper in beliebiger Anordnung verstreut sind, im Laufe der Zeit einen stationären Zustand der Wärmestrahlung annimmt, der vollständig bestimmt ist durch einen einzigen Parameter: die Temperatur, und insbesondere nicht abhängt von der Anzahl, der Beschaffenheit und der Anordnung der ponderablen Körper. Es ist also zur Untersuchung der Eigenschaften des stationären Strahlungszustandes ganz gleichgültig, welcher Art die Körper sind, welche man im Vacuum befindlich voraussetzt, ja es kommt nicht einmal darauf an, ob solche Körper in der Natur wirklich irgendwo vorkommen, sondern nur darauf, ob ihre Existenz und ihre Eigenschaften in der Natur überhaupt möglich sind. Sobald es nur gelingt, für irgend eine beliebig herausgegriffene specielle Art und Anordnung emittirender und absorbirender Körper einen stationären Strahlungszustand nachzuweisen, kann dieser Zustand kein anderer sein als der durch den Kirchhoff'schen Satz geforderte.

1) Bezüglich der Temperaturbestimmung durch Messung der Energiestrahlung vgl. O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. p. 230. 1899; ferner H. Wanner, Physikal. Zeitschr. 1. p. 226. 1900.

Nun lässt sich in der That für eine specielle Anordnung gewisser, besonders einfach gewählter Körper, nämlich ruhender linearer Resonatoren mit kleiner Dämpfung und grosser Wellenlänge, die sich in hinreichend grossen Abständen¹⁾ voneinander befinden, ein stationärer Strahlungszustand nachweisen, allerdings nur mit Einführung einer besonderen Annahme: der Hypothese der „natürlichen Strahlung“, die sich aber fast von selbst darbietet und wohl als ein unumgängliches Postulat des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu betrachten ist. Wenn man also von der Voraussetzung ausgeht, dass die Gesetze der Wärmestrahlung sich überhaupt rein elektromagnetisch begreifen lassen, so bleibt nichts übrig, als auf Grund des Kirchhoff'schen Satzes den gefundenen stationären Zustand mit dem der Wärmestrahlung vollständig zu identificiren.

Die Zulässigkeit der Annahme *ruhender* Resonatoren könnte vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie aus zweifelhaft erscheinen, da doch mit einer endlichen Temperatur notwendig auch eine endliche Geschwindigkeit der kleinsten ponderablen Teilchen verknüpft ist. Indessen zeigt sich doch bei näherer Ueberlegung, dass der Zusammenhang, in welchem die aus der Gastheorie folgende Geschwindigkeit der ponderablen Moleküle durch ihre Abhängigkeit von der Temperatur zur Wärmestrahlung steht, nur ein indirechter sein kann. Denn die Temperatur bestimmt bekanntlich nicht die mittlere Geschwindigkeit, sondern vielmehr die mittlere lebendige Kraft der Moleküle; man kann es daher durch entsprechende Wahl der Molekülmassen immer einrichten, dass einer gegebenen Temperatur eine ganz beliebige mittlere Geschwindigkeit der Moleküle, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, entspricht,

1) Nimmt man die Abstände der Resonatoren klein gegen die Wellenlänge ihrer Eigenschwingung, so erhält man für die Fortpflanzung der Strahlung total andere Gesetze, nämlich die der normalen und anomalen Dispersion, und zwar, wie ich mich besonders überzeugt habe, wesentlich in der einfachen Form, die ihnen zuerst von P. Drude (Wied. Ann. 48. p. 542. 1893) gegeben wurde, nur dass die dabei auftretenden Constanten bestimmte, durch die Dämpfung und die Abstände der Resonatoren bedingte Werte besitzen. Auch scheint mir dieser Weg bei weiterer Verfolgung zu einer Vereinigung der magneto optischen Theorien von H. A. Lorentz und von W. Voigt zu führen (vgl. Physikal. Zeitschr. 1. p. 39. 1899).

während dagegen die Strahlungsintensität einzig und allein von der Temperatur abhängt.

Ein weiteres Bedenken gegen die vorliegende Theorie könnte man aus dem Umstand herleiten, dass dieselbe die Irreversibilität der Strahlungsvorgänge und den Begriff der Strahlungsentropie aus der Betrachtung einzelner, ja sogar eines einzigen Resonators ableitet, während man doch von der Gastheorie her anzunehmen gewohnt ist, dass erst eine sehr grosse Anzahl Moleküle das Zustandekommen der Irreversibilität und die Definition der Entropie ermöglicht.¹⁾ Dieses Bedenken lässt sich indessen leicht entkräften. Denn das Prinzip der Unordnung, auf welchem jede Art Irreversibilität zu beruhen scheint, liegt bei der Gastheorie in einem ganz anderen Moment als bei der Wärmestrahlung. In den Gasen sind es die zahlreichen ponderablen Moleküle, welche durch die Unregelmässigkeit ihrer Lage und ihrer Geschwindigkeit die Unordnung bedingen; im durchstrahlten Vacuum dagegen sind es die zahlreichen Strahlenbündel, welche durch ihre unregelmässig wechselnde Schwingungszahl und Intensität zur Bildung der Entropie Veranlassung geben. Bei den Schwingungen eines einzelnen Resonators kommt diese Unregelmässigkeit ebensogut zum Ausdruck wie bei der Strahlung im freien Raum. Denn während in der Gastheorie die lebendige Kraft eines einzelnen Moleküls nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der kinetischen Energie selbst des kleinsten Gasquants bildet und isolirt gar keine selbständige Bedeutung hat, ist in der Strahlungstheorie die Energie eines einzelnen Resonators von derselben Grössenordnung wie die der freien Strahlung in einem gegen die Dimensionen des Resonators sehr grossen Raum. Dementsprechend repräsentirt die stationäre Schwingung eines in einem stationären Strahlungsfelde befindlichen Reso-

1) In diesem Punkte liegt der hauptsächlichste Gegensatz zwischen dieser Theorie und derjenigen von W. Wien (Wied. Ann. 58. p. 662. 1896) und ebenso derjenigen von J. D. van der Waals jr. (Akad. van Wetensch. Amsterdam, 10. Januar 1900), wo von vornherein eine grosse Anzahl von Strahlungscentren als wesentlich für das Zustandekommen der Strahlungsgesetze betrachtet wird, während hier die Anzahl der Resonatoren für die Eigenschaften des stationären Strahlungszustandes ganz gleichgültig ist.

nators mit bestimmter Eigenperiode nicht etwa einen einheitlichen Elementarvorgang, d. h. eine einfache Sinusschwingung mit konstanter Amplitude und Phase — dann müsste allerdings die Schwingungsenergie frei in Arbeit verwandelbar sein und man könnte keine Entropie definiren, — sondern sie besteht in einer Uebereinanderlagerung sehr vieler kleiner Einzelschwingungen mit nahezu gleichen Perioden und constanten Amplituden und Phasen¹⁾, oder auch, was mathematisch genau auf das Nämliche hinauskommt, in einer einzigen Schwingung mit konstanter endlicher Amplitude, aber unregelmässig veränderlicher Phase. In jedem Falle kann man von einer Ordnung, also auch von einer Entropie und einer Temperatur des Resonators sprechen.

Aus diesen Ueberlegungen geht auch hervor, was mir besonders bemerkenswert scheint, dass der Hauptunterschied zwischen den kürzesten herstellbaren Hertz'schen elektrischen Wellen und den längsten herstellbaren Wärmewellen des ultraroten Gebietes nicht in der Wellenlänge liegt, sondern vielmehr in der Homogenität; denn der erstere Unterschied ist nur quantitativ, der letztere aber qualitativ. Hertz'sche Wellen sind, bei aller möglichen Complicirtheit, stets geordnete Vorgänge, auf sie ist daher die Hypothese der natürlichen Strahlung nicht anwendbar, und demgemäss lässt sich auch bei ihnen keine Entropie und keine Temperatur definiren, während dagegen selbst der homogenste Wärmestrahl einen ungeordneten Vorgang darstellt. Hierauf beruht auch die Erklärung des scheinbaren Paradoxons, welches in dem Umstande liegt, dass nach dem Wien'schen Energieverteilungsgesetz die Strahlungsintensität einer bestimmten Farbe mit unbegrenzt wachsender Temperatur nicht ebenfalls ohne Ende wächst, sondern sich einem endlichen Grenzwert asymptotisch nähert, und dass es daher unmöglich ist, die Intensität der Wärmestrahlung einer bestimmten Farbe über eine bestimmte Grenze hinaus zu steigern, während doch andererseits die Intensität Hertz'scher Wellen bestimmter Schwingungsdauer prinzipiell an keinerlei Schranke gebunden erscheint.

1) Gleichung (13) meiner vorigen Arbeit.

§ 3. Vermehrung der Entropie durch einen im Strahlungsfeld befindlichen Resonator. (2)

In meiner vorigen Arbeit habe ich die Ausdrücke, welche die Entropie eines Resonators und die Entropie der freien Strahlung als Funktionen der Energie und der Schwingungszahl angeben, unvermittelt durch Definition eingeführt und dann hinterher nachgewiesen, dass diese Ausdrücke wirklich dem Gesetz der Vermehrung der Entropie Folge leisten. Hier soll ein allgemeinerer Weg beschritten werden. Zunächst werden die Ausdrücke für die Erhaltung der Energie und die Vermehrung der Entropie aufgestellt, ohne von einer speciellen Annahme über die Grösse der Entropie Gebrauch zu machen, und dann wird untersucht, welcher Wert der Strahlungsentropie beizulegen ist, damit sie alle physikalischen Eigenschaften der aus der Thermodynamik abzuleitenden Function gleichen Namens besitzt. Es wird sich dabei eine ganz bestimmte Grösse für die Entropie ergeben: die nämliche, welche ich früher von vornherein benutzt habe.

Im Folgenden werden genau die Voraussetzungen und Bezeichnungen meiner früheren Arbeit angewendet, nur mit dem Unterschiede, dass die Definitionsgleichung für die Entropie als Function der Energie hier fortfällt. Demgemäß lautet das Gesetz der Erhaltung der Energie für einen Resonator von der Schwingungszahl ν nach der damaligen Gleichung (40):

$$(1) \quad \frac{d U}{d t} + \frac{3 c^3 \sigma}{4 \pi \nu} \int d \Omega (\mathfrak{R}'' + \mathfrak{R}''' - \mathfrak{R} - \mathfrak{R}') = 0.$$

Hier bedeutet U die Energie des Resonators, t die Zeit, c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vacuum, σ das (kleine) logarithmische Decrement der Schwingungsamplituden des Resonators, $d \Omega$ den unendlich kleinen Oeffnungswinkel eines Kegels, dessen Spitze im Resonator liegt, endlich \mathfrak{R} und \mathfrak{R}' die Intensitäten der beiden, senkrecht aufeinander polarisierten, innerhalb dieses Kegels von einer Seite auf den Resonator fallenden Strahlenbündel von der Schwingungszahl ν , \mathfrak{R}'' und \mathfrak{R}''' die in der nämlichen Richtung, also auf der anderen Seite, vom Resonator ausgehenden Strahlungsintensitäten. \mathfrak{R}'' und \mathfrak{R}''' sind nach Gleichung (38) und (39) bestimmt durch die Gleichungen:

$$(2) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}' = \mathfrak{R} \cos^2 \omega + \mathfrak{R}' \sin^2 \omega \\ \mathfrak{R}''' = (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \cos^2 \vartheta + \frac{\nu^2 U}{c^8} \sin^2 \vartheta, \end{cases}$$

wobei ϑ den Winkel zwischen der Richtung des Strahles und der Axe des Resonators, ω den Winkel zwischen der Polarisationsebene von \mathfrak{R} und der durch den Strahl und die Resonatoraxe gehenden Ebene bedeutet. Die Polarisationsebene von \mathfrak{R}' geht durch die Axe des Resonators, die von \mathfrak{R}''' ist senkrecht darauf.

Nennen wir nun weiter S die Entropie des Resonators, und \mathfrak{L} die Intensität der Entropiestrahlung von der Schwingungszahl ν in irgend einer Richtung zu irgend einer Zeit, so ist S eine gewisse Function von U und ν , und \mathfrak{L} eine gewisse Function von \mathfrak{R} und ν . Dann beträgt die in der Zeit dt eintretende Entropieänderung des den betrachteten Resonator umgebenden Feldes nach Gleichung (46) bei entsprechender Bezeichnung:

$$dt \cdot \frac{3 e^2 \sigma}{4 \pi \nu} \cdot \int d \Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}').$$

Nimmt man dazu die in derselben Zeit erfolgende Entropieänderung des Resonators dS , so ergibt sich als die durch die Vorgänge im Resonator hervorgerufene Änderung der totalen Entropie S_t des Systems:

$$(3) \quad dS_t = dS + \frac{3 e^2 \sigma}{4 \pi \nu} dt \cdot \int d \Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}'),$$

ein Ausdruck, der ganz analog mit (1) gebaut ist.

§ 4. Specieller Fall.

Wir wollen nun gleich zur Betrachtung des speciellen Falles übergehen, dass das Feld, in welchem der Resonator liegt, sich fortwährend in einem Zustand stationärer Strahlung befindet. Die Bedingung hierfür ist, dass die auf den Resonator fallende Strahlung unpolarisiert und nach allen Richtungen constant ist, d. h.

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}' = \mathfrak{R}_0$$

unabhängig von der Zeit und von der Richtung der Strahlung. Dann folgt aus (2):

$$(3a) \quad \mathfrak{R}'' = \mathfrak{R}_0$$

$$\mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0 \cos^2 \vartheta + \frac{v^2}{c^2} \frac{U}{\nu} \sin^2 \vartheta.$$

Ferner aus (1), da

$$(4) \quad \int \sin^2 \vartheta d\Omega = \frac{8\pi}{3},$$

$$\frac{dU}{dt} + 2\sigma\nu U - \frac{2c^3\sigma}{\nu} \mathfrak{R}_0 = 0,$$

endlich für die totale Entropieänderung aus (3), da:

$$(5) \quad \mathfrak{L} = \mathfrak{L}' = \mathfrak{L}'' = \mathfrak{L}_0,$$

$$dS_i = dS + \frac{3c^3\sigma}{4\pi\nu} dt \cdot \int d\Omega (\mathfrak{L}''' - \mathfrak{L}_0).$$

Wenn nicht nur das den Resonator umgebende Feld, sondern das ganze System sich im Zustand stationärer Strahlung befände, so wäre auch $\mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0$, und die Energie U des Resonators würde speciell:

$$(6) \quad U_0 = \frac{c^3}{\nu^2} \mathfrak{R}_0.$$

Dann wäre Energie und Entropie in allen Teilen des Systems von der Zeit unabhängig. Wir wollen daher U_0 den „stationären“ Wert der Energie des Resonators nennen; ihm nähert sich U nach (4) für wachsende Zeiten asymptotisch an.

Nun besitze die Energie des Resonators einen Wert, der nur noch wenig von dem stationären Wert U_0 abweicht, d. h.

$$(7) \quad U = U_0 + \Delta U.$$

Die kleine Grösse ΔU können wir den (positiven oder negativen) Ueberschuss der Resonatorenergie über ihren stationären Wert nennen, sie liefert offenbar ein Maass für die Grösse und die Richtung der Abweichung des Resonators von seinem stationären Zustande. Dann wird aus (4):

$$(8) \quad \frac{dU}{dt} + 2\sigma\nu \Delta U = 0$$

und aus (3a):

$$(9) \quad \mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0 + \frac{v^2}{c^2} \sin^2 \vartheta \cdot \Delta U,$$

folglich, durch Entwicklung in eine Taylor'sche Reihe, und mit Vernachlässigung höherer Potenzen von ΔU :

$$\mathfrak{L}''' = \mathfrak{L}_0 + \left(\frac{d \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}} \right)_0 \frac{\nu^2}{c^2} \sin^2 \vartheta \Delta U + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}^2} \right)_0 \frac{\nu^4}{c^4} \sin^4 \vartheta (\Delta U)^2.$$

Führt man dies in (5) ein, so ergibt sich, da:

$$\int \sin^4 \vartheta d \Omega = \frac{32 \pi}{15},$$

$$d S_t = d S + 2 \sigma \nu d t \cdot \left(\frac{d \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}} \right)_0 \Delta U + \frac{4 \sigma \nu^3}{5 c^2} d t \cdot \left(\frac{d^2 \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}^2} \right)_0 (\Delta U)^2$$

oder nach (8):

$$d S_t = d S - d U \left\{ \left(\frac{d \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}} \right)_0 + \frac{2 \nu^2}{5 c^2} \left(\frac{d^2 \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}^2} \right)_0 \Delta U \right\}.$$

Nun ist:

$$d S = \frac{d S}{d U} \cdot d U$$

und nach (7):

$$\frac{d S}{d U} = \left(\frac{d S}{d U} \right)_0 + \left(\frac{d^2 S}{d U^2} \right)_0 \Delta U + \dots$$

Folglich durch Substitution die Entropieänderung des ganzen Systems, unter Vernachlässigung höherer Potenzen von ΔU :

$$d S_t = d U \left[\left(\frac{d S}{d U} \right)_0 - \left(\frac{d \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}} \right)_0 + \left\{ \left(\frac{d^2 S}{d U^2} \right)_0 - \frac{2 \nu^2}{5 c^2} \left(\frac{d^2 \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}^2} \right)_0 \right\} \Delta U \right].$$

§ 5. Notwendige Eigenschaften der Entropie.

Wenn der letzte Ausdruck immer positiv sein soll, wie es der zweite Hauptsatz der Thermodynamik verlangt, so muss, da $d U$ positiv oder negativ, ΔU aber beliebig klein sein kann, allgemein die Beziehung gelten:

$$(9a) \quad \left(\frac{d \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}} \right)_0 = \left(\frac{d S}{d U} \right)_0$$

oder durch Integration, mit Rücksicht auf (6):

$$(10) \quad \mathfrak{L}_0 = \frac{\nu^2}{c^2} S_0,$$

wobei über die Integrationskonstante verfügt ist, da sie keine physikalische Bedeutung besitzt. Ebenso durch Differentiation:

$$(11) \quad \left(\frac{d^2 \mathfrak{L}}{d \mathfrak{K}^2} \right)_0 = \frac{c^2}{\nu^2} \left(\frac{d^2 S}{d U^2} \right)_0.$$

Mit Benutzung dieser Beziehung ergiebt sich:

$$dS_t = dU \cdot \Delta U \cdot \frac{3}{8} \frac{d^2 S}{dU^2}$$

indem der Index 0 jetzt als überflüssig fortgelassen ist.

Dieser Ausdruck stellt also die Entropievermehrung dar, welche in der Natur eintritt, wenn ein in einem stationären Strahlungsfelde befindlicher Resonator, dessen Energie U einen kleinen Ueberschuss ΔU über ihren stationären Wert enthält, die Energieänderung dU erleidet. Die Entropievermehrung hängt also nur ab von dU , ΔU und U , und ist überdies, wie auch von vornherein einleuchtet, den Werten von dU und von ΔU proportional. Soll sie stets positiv sein, so muss, da dU und ΔU nach (8) immer entgegengesetzte Vorzeichen haben, der letzte Factor negativ sein. Setzen wir also:

$$(12) \quad \frac{3}{8} \frac{d^2 S}{dU^2} = -f'(U),$$

so ist f eine positive Function von U , und die Entropievermehrung wird:

$$(13) \quad dS_t = -dU \cdot \Delta U \cdot f(U);$$

$f(U)$ kann noch von der Schwingungszahl ν des Resonators abhängen, dagegen nicht von seiner Dämpfung σ , wie man aus der Gleichung (11) erkennt, deren linke Seite σ jedenfalls nicht enthält.

Weitere Schlüsse auf den Wert der Entropie lassen sich aus dem Satze der Entropievermehrung allein nicht ziehen, weder in dem hier betrachteten speciellen, noch in dem allgemeineren Falle, dass sich der Resonator in einem beliebigen Strahlungsfelde befindet. Ja, es lässt sich sogar direct der Nachweis liefern, dass, wenn man der Function $f(U)$ irgend eine beliebige positive Form beilegt, und daraus nach (12) und (10) die Ausdrücke von S als Function von U , und von Ω als Function von Ω berechnet, der in (3) gegebene allgemeinste Wert von dS_t immer positiv ausfällt.¹⁾ Doch würde die Durchführung dieses Nachweises hier zu viel Raum in Anspruch nehmen. Jedenfalls folgt daraus so viel, dass der Satz der

1) Dieser Bedingung genügt auch die im § 1 erwähnte Formel von M. Thiesen.

Entropievermehrung an sich nicht hinreicht, um den Ausdruck der Entropie als Function der Energie zu berechnen, sondern dass zu diesem Zweck ein näheres Eingehen auf die physikalische Bedeutung der Entropiefunction notwendig ist. Insofern bedarf also die im vorletzten Absatz des § 23 meiner vorigen Arbeit gemachte Bemerkung einer Berichtigung.

§ 6. Vollständige Berechnung der Entropiefunction.

Denken wir uns nun, dass in dem betrachteten stationären Strahlungsfeld statt eines einzigen Resonators eine beliebig grosse Zahl n , mit dem bisher betrachteten ganz gleichbeschaffene, Resonatoren vorhanden sind, in denen sich während des Zeitelementes dt , unabhängig voneinander, genau die nämlichen Vorgänge abspielen. Dann ist die Energie aller Resonatoren, als Summe der Einzelenergien, $n U = U_n$, ihr Ueberschuss über ihren stationären Wert, der die Abweichung vom stationären Zustand angibt: $n \cdot \Delta U = \Delta U_n$, ihre Aenderung im Zeitelement dt : $n \cdot d U = d U_n$, endlich ihre Entropie, als Summe aller Einzelentropien: $n S = S_n$.

Man könnte nun einen Augenblick zu der Vermutung neigen, dass S_n in derselben Weise von U_n abhänge, wie S von U ; dann würde man den Wert von S_n auch dadurch erhalten können, dass man in den Ausdruck von S , als Function von U gedacht, U_n statt U einsetzt. Indes könnte diese Vermutung durch keinerlei Ueberlegung physikalischer Art begründet werden, da der Grösse der Entropie an sich gar keine physikalische Bedeutung zukommt, ebensowenig wie dies etwa bei der absoluten Grösse eines Kräftepotentiales der Fall ist. Eine bestimmte physikalische Bedeutung besitzt vielmehr nur die im Zeitelement dt eintretende Entropievermehrung des ganzen Systems, da dieselbe das numerische Maass bildet für die Irreversibilität des Prozesses oder für die incompensirte Verwandlung von Arbeit in Wärme, und auf diese Grösse lässt sich in der That eine entsprechende Schlussfolgerung mit Erfolg anwenden und durchführen. Denn der notwendige physikalische Zusammenhang zwischen Energieänderung und Entropievermehrung würde wohl kaum begreiflich erscheinen, wenn man nicht annehmen wollte, dass die Entropievermehrung bei

der betrachteten Strahlung der n Resonatoren vollständig bestimmt ist durch ihre Energie U_n , deren Abweichung ΔU_n vom stationären Wert, und die in der Zeit dt erfolgende Energieänderung dU_n , und dass infolge dessen die Grösse der Entropievermehrung auch dann erhalten wird, wenn man in den Ausdruck (13) überall U_n statt U setzt.

Andererseits ist aber diese Entropievermehrung jedenfalls gleich dem n fachen desselben Ausdruckes (13), da sich n einander ganz gleiche Vorgänge gleichzeitig und unabhängig voneinander abspielen. Wir haben daher in leicht verständlicher Bezeichnung:

$$[-dU \cdot \Delta U \cdot f(U)]_{U_n} = -n \cdot dU \cdot \Delta U \cdot f(U)$$

oder:

$$dU_n \cdot \Delta U_n \cdot f(U_n) = n \cdot dU \cdot \Delta U \cdot f(U).$$

Setzt man hierin überall für U_n seinen Wert nU , so ergibt sich:

$$f(nU) = \frac{1}{n} f(U)$$

und die Lösung dieser Functionalgleichung ist:¹⁾

$$f(U) = \frac{\text{const.}}{U}$$

oder nach (12):

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\alpha}{U},$$

wobei die positive Constante α nur noch von der Schwingungszahl ν abhängen kann.

Hieraus folgt durch zweimalige Integration:

$$(14) \quad S = -\alpha U \log(\beta U),$$

wobei β eine zweite von ν abhängige positive Constante darstellt. Eine weitere additive Integrationsconstanten ist unterdrückt, da sie keine physikalische Bedeutung hat.

Endlich folgt aus (10):

$$\mathfrak{Q}_0 = -\frac{\nu^2}{\alpha^2} \alpha U_0 \log(\beta U_0)$$

oder, mit Berücksichtigung von (6) und Weglassung des Index 0:

$$(15) \quad \mathfrak{Q} = -\alpha \mathfrak{R} \log \left(\frac{\beta \nu^2}{\alpha^2} \mathfrak{R} \right).$$

1) Der Umstand, dass n als ganze Zahl vorausgesetzt ist, kann die Allgemeinheit dieses Schlusses nicht beeinträchtigen.

Nimmt man nun noch die Definition der Temperatur ϑ des Resonators hinzu:

$$dS = \frac{dU}{\vartheta} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU}$$

und nach (9a) die Temperatur der Strahlungsintensität \mathfrak{R} :

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{d\mathfrak{R}}{d\mathfrak{E}},$$

so erhält man:

$$\frac{1}{\vartheta} = -\alpha \log(\beta e U)$$

und

$$(16) \quad \frac{1}{\vartheta} = -\alpha \log\left(\frac{\beta e c^3}{\nu^3} \mathfrak{R}\right),$$

oder:

$$\mathfrak{R} = \frac{\nu^3}{\beta e c^3} e^{-\frac{1}{\alpha \vartheta}}$$

und diese Gleichung geht durch die Substitution:

$$\frac{1}{\alpha} = f(\nu), \quad \frac{1}{\beta} = \varphi(\nu)$$

in die Gleichung (56) meiner vorigen Arbeit über, die nach den thermodynamischen Untersuchungen von W. Wien¹⁾ notwendig zu der Folgerung führt, dass $f(\nu)$ und $\varphi(\nu)$ beide proportional ν sind.

Wir können daher setzen:

$$\frac{1}{\alpha} = a \nu, \quad \frac{1}{\beta} = e b \nu,$$

wobei a und b universelle positive Constanten sind, und damit stellen die Gleichungen (14) und (15) genau die von mir früher unvermittelt eingeführten Definitionen der Resonatorenentropie S und der strahlenden Entropie \mathfrak{E} vor.

Aus (16) ergibt sich dann:

$$(17) \quad \frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{a \nu} \log \frac{b \nu^3}{e^3 \mathfrak{R}}.$$

Die nach den Messungen von F. Kurlbaum und denen von F. Paschen von mir berechneten Zahlenwerte von a und b sind:

$$a = 0,4818 \cdot 10^{-10} [\text{sec} \times \text{Celsiusgrad}],$$

$$b = 6,885 \cdot 10^{-27} [\text{erg} \times \text{sec}].$$

1) W. Wien, Wied. Ann. 58. p. 662. 1896.

§ 7. Temperatur homocentrischer Strahlen.

Zum Schlusse soll noch, als eine specielle Anwendung des Wien'schen Gesetzes, die Temperatur einer monochromatischen unpolarisierten Strahlung berechnet werden, die von einer kleinen Fläche (Spalt) in senkrechter Richtung emittirt und durch ein beliebiges System centrirter brechender Kugelflächen nahe der Axe hindurchgegangen ist. Eine solche Strahlung besteht aus homocentrischen Bündeln und entwirft daher hinter jeder brechenden (oder spiegelnden) Fläche ein reelles oder virtuelles Bild der ersten emittirenden Fläche, wiederum senkrecht zur Axe.

Das letzte Medium nehmen wir zunächst, wie das erste, als reines Vacuum an. Dann handelt es sich zur Bestimmung der Temperatur nach Gleichung (17) nur um die Berechnung der Strahlungsintensität \mathfrak{R} (oder deutlicher \mathfrak{R}_v) im letzten Medium, und hierzu genügt, wie leicht zu zeigen, die Gesamtintensität der monochromatischen Strahlung J_v , die Grösse der Bildfläche F , und der räumliche Oeffnungswinkel ω des in einem Punkt des Bildes zusammentreffenden bez. von ihm ausgehenden Strahlenkegels.

Die Strahlungsintensität \mathfrak{R}_v von der Schwingungszahl v ist für unpolarisierte Strahlung nach § 11 meiner vorigen Arbeit dadurch definiert, dass von einem Flächenelement $d\sigma$ einem anderen, in der Entfernung r ihm gerade gegenüberliegenden Flächenelement $d\sigma'$ in der Zeit dt die dem Schwingungszahlenintervall von v bis $v + dv$ entsprechende Energiemenge:

$$2 \mathfrak{R}_v \frac{d\sigma \cdot d\sigma'}{r^2} d\nu \cdot dt$$

zugestrahlt wird. Hier ist $2 \mathfrak{R}_v$ die „Helligkeit“ der unpolarisierten monochromatischen Strahlung.

Bezeichnet nun $d\sigma$ ein Element der Bildfläche im letzten Medium, so ist die gesamte auf das Bild fallende monochromatische Strahlung:

$$J_v = 2 \mathfrak{R}_v \int d\sigma \cdot \int \frac{d\sigma'}{r^2}.$$

J_v ist, wie der vorhergehende Ausdruck, von der Dimension einer Energiemenge, da das Product $d\nu \cdot dt$ eine reine Zahl ist.

Das zweite Integral ist nichts anderes als der Oeffnungswinkel des von einem Flächenelement $d\sigma$ ausgehenden Strahlenkegels:

$$\omega = \int \frac{d\sigma'}{r^2}.$$

Stellt noch F die ganze Fläche des Bildes vor, so erhält man:

$$(18) \quad J_\nu = 2 \mathfrak{R}_\nu F \omega$$

und daraus mit Benutzung von (17) als Temperatur der Strahlung:

$$(19) \quad \vartheta = \frac{a \nu}{\log \frac{2 b \nu^3 \omega F}{c^3 J_\nu}}.$$

Wenn das betrachtete diathermane Medium nicht das Vacuum ist, sondern den absoluten Brechungsexponenten n besitzt, so muss nach dem bekannten Kirchhoff-Clausiusschen Gesetze in der Gleichung (17) die Grösse \mathfrak{R} durch \mathfrak{R}/n^2 , und daher auch in (18) J durch J/n^2 ersetzt werden, und die Formel verallgemeinert sich zu:

$$\vartheta = \frac{a \nu}{\log \frac{2 b \nu^3 n^2 \omega F}{c^3 J_\nu}}$$

oder, mit Benutzung der Zahlenwerte von a , b und c :

$$\vartheta = \frac{0,482 \cdot 10^{-10} \cdot \nu}{\log \frac{\nu^3 n^2 F \omega}{J_\nu} - 107,8} \text{ Grad Celsius abs.}$$

Hierbei ist J , in Erg, ν in reciproken Secunden, F in Quadratcentimetern auszudrücken.

Die so berechnete Temperatur bleibt der betrachteten Strahlung so lange erhalten, als sie sich in dem diathermanen Medium ungestört fortpflanzt, auch wenn sie sich bis in beliebige Entfernungen und in beliebig grosse Räume ausbreitet. Denn wenn auch in grösseren Entfernungen eine immer kleinere Energiemenge durch ein Flächenelement hindurchstrahlt, so verteilt sich dieselbe dafür auf einen um so schmaleren, von dem Elemente ausgehenden Strahlenkegel, sodass der Wert von \mathfrak{R} ganz ungeändert bleibt. Daher ist die freie Ausbreitung

der Strahlung ein vollkommen reversibler Vorgang.¹⁾ Die Umkehrung desselben lässt sich etwa mit Hilfe eines passenden Hohlspiegels oder einer Sammellinse realisieren.

Fragen wir nun weiter nach der Temperatur der Strahlung in den übrigen Medien, die hinter den einzelnen brechenden Kugelflächen liegen. In jedem dieser Medien besitzt die Strahlung eine bestimmte Temperatur, die durch die letzte Formel gegeben ist, wenn man sie auf das von der Strahlung in diesem Medium erzeugte reelle oder virtuelle Bild bezieht.

Die Schwingungszahl ν der monochromatischen Strahlung ist selbstverständlich in allen Medien dieselbe; ferner ist nach den Gesetzen der geometrischen Optik das Product $n^2 F \omega$ in allen Medien gleich. Wenn daher auch noch die Gesamtintensität der Strahlung J , bei der Brechung (oder Reflexion) an einer Fläche constant bleibt, so bleibt auch ϑ constant, oder mit anderen Worten: Die Temperatur eines homocentrischen Strahlenbündels wird durch regelmässige Brechung oder Reflexion nicht geändert, falls dabei kein Energieverlust der Strahlung eintritt. In diesem Falle ist also die Brechung oder Reflexion, ebenso wie die freie Ausbreitung der Strahlung, vollkommen reversibel. Jede Schwächung der Gesamtintensität J , aber, durch Spaltung der Strahlung, sei es in zwei oder in viele verschiedene Richtungen, wie bei der diffusen Reflexion, führt zu einer Erniedrigung der Temperatur ϑ des Strahlenbündels. Thatsächlich findet ja im allgemeinen bei jeder Brechung oder Reflexion ein bestimmter Energieverlust durch Reflexion oder Brechung, und mithin auch eine Temperaturniedrigung statt. Hier kommt also der prinzipielle Unterschied scharf zur Geltung, den es macht, ob eine Strahlung lediglich durch freie Ausbreitung, oder ob sie durch Spaltung bez. Absorption geschwächt wird. Im ersten Fall bleibt die Temperatur constant, im zweiten wird sie erniedrigt.

1) Dieser Satz differirt einigermaassen von einer Folgerung, zu der W. Wien (Wied. Ann. 52. p. 162. 1894) gelangt: „dass alle die Veränderungen der Strahlung nicht umkehrbar sind, bei denen Strahlung ohne Arbeitsleistung ihr Volumen vergrössert.“ Nach der hier entwickelten Theorie kann dies nur dann zutreffen, wenn die Veränderungen mit Emission oder mit diffuser Reflexion oder mit einem anderen irreversiblen Vorgang verbunden sind, nicht aber, wenn es sich um die einfache geradlinige Ausbreitung schon vorhandener Strahlung handelt.

Für astigmatische Strahlenbündel lassen sich wahrscheinlich bis zu einem gewissen Grad analoge Gesetzmässigkeiten aussprechen, nur wird die Berechnung der Temperatur eines astigmatischen Strahlenbündels zu complicirteren Formeln führen. Dagegen dürfte jede Art Beugung mit einer Temperaturerniedrigung bez. einer Entropievermehrung verbunden sein, sodass das Phänomen der Beugung natürlicher Strahlung ganz allgemein den irreversibeln Vorgängen zuzurechnen wäre.

Berlin, März 1900.

(Eingegangen 22. März 1900.)

10. *Ueber die elektrostatische und elektrolytische Aufzeichnung elektrischer Ströme;*
von P. Grützner.

Vor kurzem hat Hr. W. König¹⁾ mehrere zum Teil elegante Methoden veröffentlicht, durch die es verhältnismässig leicht und sicher gelingt, langsame elektrische Schwingungen wie z. B. diejenigen einer sich entladenden Leydener Flasche, nachzuweisen und zu zählen. Namentlich ist es das Princip der Lichtenberg'schen Figuren, welches, in zweckmässiger Weise verwendet, jene genauen Messungen gestattet. Wird hiernach der eine Beleg einer Leydener Flasche (wenn beide Belege mit den Polen einer Secundärspule in Verbindung stehen) mit der Metallunterlage eines grösseren Harzkuchens verbunden, während der andere Beleg in eine Metallspitze endet, welche auf dem Harzkuchen aufruht, so erzeugt ein Funke, der auf die Harzplatte springt, nach ihrer Bestäubung mit einem Schwefel-Mennigegemisch die bekannte positive oder negative Lichtenberg'sche Figur. Wird aber der Harzteller schnell gedreht, so gewahrt man aufs schönste die oscillatorischen Entladungen der Flasche, indem positive und negative Figuren, natürlich immer schwächer werdend, miteinander abwechseln.²⁾ Kennt man die Geschwindigkeit der sich drehenden Scheibe, so kann man natürlich die Dauer der einzelnen Perioden ohne weiteres ablesen. Noch besser aber gelingt dies, wenn man die auf dem Harzteller sitzende Elektrode mit einer schwingenden Stimmgabel von bekannter Schwingungszahl verbindet. Nach der Bestäubung sieht man die Wellenlinie der Stimmgabel und kann unmittelbar abzählen, wie viel Stimmgabelschwingungen auf eine elektrische Schwingung fallen.

Auch anderweitige oscillatorische elektrische Vorgänge, wie z. B. die gewöhnlichen Wechselströme, kann man auf diese

1) W. König, Wied. Ann. 67. p. 535. 1899.

2) Vgl. W. König, l. c. Figg. 5 u. 6, p. 544.

Art sichtbar machen und ihre Periodendauer messen. So beschreibt sie W. König¹⁾ als „eine einfache Methode zur Messung der Periodendauer von Wechselströmen“ im wesentlichen folgendermaassen.

Eine ebene Metallplatte wird auf der einen Seite mit einer dünnen Schicht Asphaltlack überzogen, sie selbst mit dem einen Poldraht der Wechselstrommaschine in leitende Verbindung gebracht und der andere Poldraht, welcher entweder in einem dünnen Draht oder in einem angefeuchteten Strohalm endet, leise auf die Asphaltsschicht gesetzt. Fährt man nun mit dieser Elektrode ausreichend schnell über die Asphaltsschicht, so wird dieselbe bald positiv, bald negativ geladen und das aufgestreute Schwefel-Mennigegemisch haftet nach dem Abklopfen der Platte derart auf ihr, dass der Schwefel an den positiven, die Mennige aber an den negativen Stellen der Platte festsitzt. Wird schliesslich der zeichnende Stift mit der schwingenden Zinke einer Stimmgabel verbunden, so kann man — wie oben erwähnt — unmittelbar die Zahl und Dauer der einzelnen Wechselströme ablesen.

König empfiehlt diese *elektrostatische* Methode, welche in der That sehr zierliche Bilder liefert, als ausserordentlich zweckmässig für obigen Zweck und zieht sie namentlich meiner Methode vor, welche auf *elektrochemischem* Wege ebenfalls über die Zahl und Art schnell oder langsam aufeinanderfolgender Ströme, namentlich Wechselströme, unmittelbaren Aufschluss giebt.

Meine Methode, welche ich, soweit sie physiologisches Interesse hatte, ganz kurz in medicinischen Zeitschriften²⁾ und dann ausführlicher in der elektrochemischen Zeitschrift³⁾ veröffentlichte, besteht darin, dass man den Strom zwei, einige Millimeter voneinander entfernten, federnden Platinelektroden zuführt, welche man auf feuchtes Jodkaliumpasteppier⁴⁾

1) W. König, Elektrotechn. Zeitschr. **20.** p. 415. 1899.

2) P. Grützner, Breslauer ärztl. Zeitschr. Nr. 23. 1885 und Pflüger's Archiv **41.** p. 256. 1887; **77.** p. 586. 1899.

3) P. Grützner, Elektrochem. Zeitschr. **18.** p. 97. 1897.

4) Gewöhnliches, möglichst glattes Filtrerpapier wird mit einem 4 prozentigen Stärkekleister von Weizenstärke, in welchem 4—5 Proc. Jodkaliumpasteppier aufgelöst sind, gleichmässig von beiden Seiten her durchtränkt,

setzt. Werden nun die Elektroden über das auf einer Glas- oder Metallplatte fest aufgelegte Papier hinübergeführt oder, was in den meisten Fällen zweckmässiger ist, dieses auf einen mit gleichmässiger Geschwindigkeit rotirenden Metallcylinder aufgespannt und unter den sorgfältig angelegten, feststehenden Elektroden fortbewegt, so ist es klar, dass zunächst je nach der Richtung des Stromes bald die eine, bald die andere Elektrode zeichnet, indem immer unter der jeweiligen Anode Jod frei wird. Und zwar ist — natürlich bis zu einer gewissen Grenze — die Menge des in der Zeiteinheit abgeschiedenen Jodes, die man ohne weiteres an der Dunkelheit des Fleckes oder Striches erkennt, um so bedeutender, je grösser die Stromstärke ist. Nehme ich also einen nach einem bestimmten Gesetz, sagen wir nach dem Sinusgesetz, anwachsenden Strom an, so werden — gleichmässige Geschwindigkeit vorausgesetzt — die in sehr kleinen, gleichen Zeitteilchen gebildeten Jodmengen nach dem gleichen Gesetz zunehmen, wie der Strom selber. Ich kann also aus der Schnelligkeit und Art, wie die „Schatirung“ der dunklen Striche sich ändert, auch ohne weiteres einen ungefähren Schluss ziehen auf die Art, wie der Strom auf und nieder schwankt.

König behauptet nun, dass meine Methode für „genauere Messungen nicht allzu geeignet sein dürfte“, da feuchtes Fliesspapier genaue Zeichnungen nicht zu stande kommen lasse. Zudem müsse man, um die Periodenzahl der Ströme festzustellen, stets noch Zeitmarken neben den elektrolytischen Zeichnungen der untersuchten Ströme anbringen.

Es wird sich daher empfehlen, wenn ich im Anschluss an jene Behauptungen einmal meine und König's Methode in ihren Leistungen miteinander vergleiche und dadurch den Leser in stand setze, sich selbst ein Urteil zu bilden. Es wäre mir sehr lieb, wenn dieses Urteil nicht bloss auf Grund

indem man die 10—12 cm breiten und 30 cm langen Papierstreifen durch den Kleister hindurchzieht, den überflüssigen Kleister abwischt und die Bogen schnell trocknet. So bewahrt man sie, vor hellem Licht geschützt, in geschlossenen Gefässen auf. Zum Gebrauche befeuchtet man das Papier beiderscits mässig mit Wasser oder, was besser ist, mit gesättigter Kochsalzlösung und spannt es gleichmässig auf einem ausreichend grossen Cylinder oder auf einer ebenen Platte von Glas oder Metall auf.

von theoretischen Ueberlegungen, sondern auch von praktischen Versuchen zu stande käme.

Was zunächst die *Zeitmarken* anlangt, so ist es natürlich (wenn man der gleichmässigen Geschwindigkeit des rotirenden Cylinders nicht ganz sicher ist) notwendig, unter allen Umständen aber ratsam, zu gleicher Zeit neben den elektrolytischen Zeichnungen Zeitmarken zu machen. Das ist aber, wenn es sich nicht um gar zu kleine Zeitteile handelt, eine ganz einfache Sache und eine namentlich dem Physiologen sehr geläufige Methode, da fast jede seiner Curven Zeitmarken trägt. Auch König muss ja eine schwingende Stimmgabel zum Zeichnen verwenden, wobei er allerdings den — meiner Meinung nach nur scheinbaren — Vorteil hat, aus *einer Curve* die zeitlichen Verhältnisse abzulesen.



Fig. 1.

Gegen die weitere Behauptung, dass das *feuchte Fliesspapier* zu genauen Messungen nicht allzu geeignet sei, ist im allgemeinen natürlich nichts einzuwenden. Es fragt sich eben nur, wie fein man messen will und ob König mit seiner Methode genauer messen kann. Und das möchte ich — wenigstens für sehr viele Fälle — bezweifeln.

Als Beleg für die Genauigkeit meiner Methode diene vorstehende Zeichnung (Fig. 1). Eine Stimmgabel von 100 ganzen Schwingungen (und bei einer solchen von 128 Schwingungen ist es ganz ebenso) wurde durch ein Grove'sches Element nach Art eines Wagner'schen Hammers in Bewegung gesetzt. In dem Stromkreis befand sich zu gleicher Zeit die primäre Spule eines gewöhnlichen sogenannten Schlittenapparates von Du Bois-Reymond. Bei übereinander geschobenen Rollen zeichneten die Elektroden der secundären Spule dunkle, deutlich voneinander geschiedene Punkte, die namentlich bei den Oeffnungsschlägen (Reihe *b*—*b* und *c*—*c*) scharf durch helle

Zwischenräume voneinander geschieden waren. Aber auch die Schliessungsschläge (Reihe *a—a*) kann man in den meisten Fällen noch ganz gut auszählen, selbst in der Abbildung der Fig. 1, die durchaus nicht vollkommen ist, aber gerade deshalb als Beispiel von mir gewählt ist.

Als ich durch ein Blitzrad die Zahl der Unterbrechungen im primären Kreise auf 300—400 erhöhte, wurden noch in ganz gleicher Weise — natürlich bei schnellerer Drehung der Walze — scharf getrennte braune Flecke sowohl von den Oeffnungs- wie Schliessungsinductionsströmen gezeichnet, die man mit der grössten Leichtigkeit und Sicherheit abzählen konnte.

Viel schwieriger als Wechselströme zeichnen sich natürlich unterbrochene Gleichströme auf, weil die Elektrode etwas länger zeichnet, als der Strom durch sie hindurchgeht. Setzt aber sofort nach dem Verschwinden des einen kurz dauernden Stromes ein entgegengesetzter ein, wie dies ja bei Wechselströmen der Fall ist, so wird die Anode, welche soeben zeichnete, zur Kathode und ihre Weiterzeichnung jäh unterbrochen. Nichtsdestoweniger gelang es mir leicht, 100 und mehr Unterbrechungen eines Gleichstromes aufzuzeichnen. Als ich freilich den Gleichstrom einer Gramme'schen Maschine, der ja bekanntlich schnell auf und nieder schwankt, elektrolytisch aufzeichnete, so erhielt ich auch bei schneller Bewegung der Elektroden eine gleichmässig dunkle Linie. Dass es aber auch hier gelingt, die Schwankungen vermittelst meiner Methode festzustellen, halte ich nicht für ausgeschlossen. Ich bin augenblicklich nicht in der Lage, hierüber mit verschiedenen Maschinen und namentlich bei verschiedener Geschwindigkeit ihrer rotirenden Ringe Versuche anzustellen.

Auch ist mir ausser der Anwendung des Telephons keine andere *einfache* Methode¹⁾ bekannt, vermittelst welcher man die Zahl dieser Schwankungen festzustellen vermag.²⁾ Die

1) Rud. Franke hat kürzlich diese und andere periodische Vorgänge in sinnreicher Weise vermittelst complicirter Apparate aufgezeichnet (vgl. Elektrotechn. Zeitschr. 20. p. 802. 1899).

2) Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier auf eine sehr einfache Methode aufmerksam zu machen, vermittelst welcher man von den mässig starken Strömen einer Centrale beliebige kleinere Bruchteile bis zu Null

elektrostatische Methode in der von mir veränderten Art (vgl. p. 755) schien mir allerdings einige Male unzweifelhafte Ergebnisse zu liefern. Wenigstens sah ich, als der entsprechend abgeschwächte Strom einer Gramme'schen Maschine einerseits einem asphaltirten Zinkblech zugeleitet wurde, während man mit der anderen, positiven zugespitzten Elektrode (einem dünnen Messingdraht) schnell und leicht über die Asphalt-schicht des Bleches hinwegfuhr, bei der Bestäubung mit dem Bürker'schen Pulver¹⁾ eine feine rote Linie, die in regelmässigen Entfernnungen von etwa 0,5 mm kleine zierliche Zäckchen zeigte. Bewegte man die Kathode über die Asphalt-schicht, so wurde eine gelbe Linie gezeichnet, die in denselben Abständen dunklere Flecke aufwies. Auch war an einigen Stellen der Lack in ähnlicher Weise verändert. Die Strich-spur der Elektrode bestand aus kleinen punktförmigen Ver-tiefungen, die in regelmässigen Entfernnungen von 0,5 mm von-einander abstanden. Diese Punktreihe haben jedoch nichts mit den schnell aufeinanderfolgenden Schwankungen des Gleich-stromes zu thun; denn sie treten in ganz ähnlicher Weise auch auf, wenn man den gleichmässig fliessenden Strom der Accumulatoren verwendet. Sie röhren offenbar her von regelmässigen Erzitterungen der erwärmten zeichnenden Elektrode. Wenn aber vielleicht bei sehr schnellen Wechseln die elektro-statische Methode — vorausgesetzt, dass sie überhaupt an-

herab in empfindliche Apparate, wie in ein Telephon, ableiten kann. Zwei amalgamirte Zinkplatten stecken an den schmalen Flächen eines etwa 20 cm langen, 10,5 cm breiten und 7 cm tiefen rechtwinkligen Glastroges, der mit Zinksulfat angefüllt ist. Dieser Trog wird von dem Starkstrom durchsetzt. Mit zwei amalgamirten Zinkdrähten, die zu dem Telephon führen, taucht man in den Trog ein. Stehen die Zinkdrähte in der Stromrichtung, so fängt man verhältnismässig viel Strom ab; stellt man sie senkrecht zur Stromrichtung, so geht gar kein Strom durch sie hindurch, stellt man sie schräg, so wird eine mittlere Menge abgefangen. Bewegt man den einen Draht vor den andern (im Sinne der Strom-richtung), so kehrt sich der Strom in den abgeleiteten Elektroden um. Das Angenehme dieser Methode beruht also darauf, dass man, ohne irgend welche Widerstände anwenden zu müssen, die kleinsten Bruchteile eines Starkstromes bis zu Null herab diesem bequem entnehmen kann. Auch kann man noch mancherlei andere Stromwechsel und Stromschwankungen auf diese Weise erzeugen.

1) K. Bürker, Ann. d. Phys. 1. p. 474. 1900.

wendbar ist — der elektrolytischen überlegen ist, so ist daran das feuchte Fliesspapier nicht schuld, sondern der Umstand, dass wenn es sich nicht um Wechselströme handelt, die Elektrode länger zeichnet, als der Strom dauert. Der Beginn eines ausreichend starken Stromes wird von der elektrolytischen Methode stets genau angezeigt, sein Ende aber häufig etwas verspätet.

Ich glaube König ist zu der Anschauung, dass feuchtes Fliesspapier nur ungenaue, löschen Zeichnungen liefert, dadurch gekommen, dass er meine Methode wohl kaum selbst probirt und vielleicht nur mit dem bekannten Polreagenspapier einige Versuche angestellt hat. Nun dieses Papier, so vor trefflich es für den Zweck sein mag, für den es bestimmt ist, eignet sich für meine Methode nicht. Einmal ist es lange nicht so empfindlich, wie mein Jodkaliumkleisterpapier, dann enthält es offenbar zu viel Säure, sodass zarte rote Flecken sehr bald ganz verschwinden. Und schliesslich hat es in der That den von König gerügten Uebelstand: es löscht und gibt deshalb keine scharfen Zeichnungen. Auch Fliesspapier, das mit Jodkalium allein getränk ist, löscht in hohem Maasse. Gestärktes Jodkaliumkleisterpapier aber löscht fast gar nicht. Die in dieser und in meiner früheren (oben erwähnten) Arbeit photographisch wiedergegebenen, elektrolytischen Zeichnungen sind dafür ein Beleg. —

Fragen wir uns nun, unter welchen Bedingungen die König'sche und meine Methode oder nur eine von beiden angewendet werden kann und wenn beide versagen.

Zunächst versagen beide bei zu schwachen Strömen. König rechnet aus, dass sich seine Methode noch bis auf Spannungen von 15—20 Volt herunter anwenden lässt. „Doch ist diese Empfindlichkeit wesentlich bedingt durch die richtige Beschaffenheit der Lackschicht und durch die richtige Art der Bestäubung und der nachherigen Erschütterung. Für höhere Spannungen hat die Anwendung der Methode keine Schwierigkeit.“

Mit etwas anderen Worten dürfte das heissen: Für höhere Spannungen ist die Methode gut anwendbar, für niedere ist sie schwierig und unsicher. So leicht es in der That ist, die Asphaltsschicht mit starken Strömen von vielleicht 100 Volt positiv oder negativ zu laden und dann zu sehen, wie von den

beiden Pulvern mehr das eine oder das andere an den betreffenden Strichspuren der Elektrode haftet, so schwierig und unsicher wird die Sache, wenn man mit den Strömen herabgeht. Wenigstens ist es weder mir noch Hrn. Oberbeck, der so freundlich war, auf meinen Wunsch die König'schen Versuche zu wiederholen, ein einziges Mal mit Sicherheit gelungen, die Asphaltsschicht dann so zu laden, dass man aus dem etwa anhaftenden Pulver irgend welche Schlüsse hätte ziehen können. Gewöhnlich blieb gar kein Pulver haften, hin und wieder war die Strichspur gefärbt. Das war sie aber auch in nicht unterscheidbarer Weise, wenn die Elektrode *ohne Strom* in gleicher Art über die Asphaltsschicht geführt wurde.

Zur Verwendung kamen die Wechselströme einer grossen Stöhrer'schen Maschine mit 6 Magneten, sowie diejenigen einer durch einen starken Gleichstrom getriebenen Wechselstrommaschine, welche eine Drehbank in Bewegung setzte. Die maximalen Spannungen dieser Ströme waren viel höher, als König für das sichere Gelingen seiner Methode für nötig hält.

Auch mit meiner kleineren Stöhrer'schen Maschine, deren einfache Ströme und namentlich deren Extracurrenten Spannungen von mehreren 100 Volt haben, da sie deutliche, wenn auch kleine Fünkchen geben und in grösster Stärke durch den Körper geleitet, fast unerträglich sind, habe ich trotz vielfacher Bemühungen niemals eine Spur einer elektrostatischen Zeichnung gesehen. Diese Ströme waren also offenbar alle trotz ihrer hohen Spannung zu schwach.

Ganz anders verhält sich demgegenüber meine Methode. In allen diesen Fällen giebt sie so einfache und übersichtliche Ergebnisse, wie man sie sich kaum besser wünschen kann. Bei Wechselströmen zeichnet bald die eine, bald die andere Elektrode einen dunklen, kurzen Strich, der auch noch in der Art seiner Schattirung und Breite die ungefähre Art des An- und Abstieges des Stromes erkennen lässt. Die Zahl der Stromwechsel ergiebt sich natürlich ohne weiteres, wenn man die Geschwindigkeit der bewegten Elektroden kennt.

Als Beleg teile ich die elektrolytische Zeichnung eines Wechselstromes mit, die ich durch die Liebenswürdigkeit der Herren Professoren C. Cranz und W. Gmelin in der Friedrich-Eugen-Realschule zu Stuttgart anzufertigen in der Lage war.

Fig. 2 zeigt ohne weiteres das allmähliche An- und Absteigen der Wechselströme, welches sich allerdings weniger durch allmähliches Dunklerwerden, als vielmehr durch allmähliches Breiterwerden ausdrückt. Erhöhte man die Geschwindigkeit der sich bewegenden Elektroden, so konnte man sehr gut an den jetzt 2,4 cm langen Strichen das allmähliche Zu- und Abnehmen der Dunkelheit, sowie den symmetrischen Verlauf der Ströme erkennen; denn anders als in Fig. 9 dauerte hier die Zu- und Abnahme der Dunkelheit gleich lange und



Fig. 2.

die dunkelste Stelle lag genau in der Mitte. Die Zahl der Wechsel ergibt sich ohne weiteres aus den gleichzeitig gezeichneten Zeitmarken, die Fünftel-Secunden markiren. Sie beträgt hiernach in einer Secunde etwa 56. Auch viel schnellere Wechsel werden mit gleicher Sicherheit und Bequemlichkeit angezeigt.



Fig. 3.

Vielleicht interessirt den einen oder anderen Leser auch noch eine Thatsache, die ich gelegentlich bei diesen ziemlich starken Wechselströmen beobachtete. Sie findet in der Fig. 3 ihren Ausdruck. Als ich nämlich die beiden zeichnenden Elektroden zwischen zwei weitere, in sich kurz geschlossene andere Elektroden setzte, denen aber natürlich kein Strom zugeführt wurde, so zeichneten auch diese und zeigten hierdurch an, dass gewissermaassen herumschweifende Ströme von ihnen abgefangen wurden. Die Sache verhielt sich offenbar folgendermaassen.

Seien *A* und *B* in Fig. 4 die zeichnenden inneren Elektroden, *A*₁ und *B*₁ die äusseren, in sich geschlossenen Elektroden ohne Strom und ginge während einer bestimmten Zeit

der Strom in der angezeichneten Richtung \downarrow von A nach B , so wird jetzt A_1 gegenüber dem positiven A negativ. Es stellt sich also sofort ein Strom von A nach A_1 ein. In ähnlicher Weise wird B_1 positiv gegenüber dem negativen B und durch die äusseren Elektroden A_1 , B_1 fliesst ein natürlich viel schwächerer Strom \downarrow von A_1 nach B_1 , dessen Spuren deutlich zu erkennen sind. Er setzt immer genau mit dem Beginn des ursprünglichen Stromes ein und hört mit ihm auf. Seine Richtung, Zeitdauer und ungefähre Stärke geht unmittelbar aus der Zeichnung hervor.

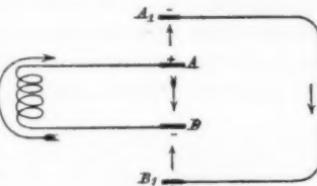


Fig. 4.

Meine Methode ist ferner anwendbar bis herab zu Strömen von etwa 1 Volt, vorausgesetzt natürlich, dass auch die Menge der angewendeten Elektricität in der Zeiteinheit eine gewisse Grösse erreicht, die natürlich — wie schon aus obigen Beispielen hervorgeht — ausserordentlich viel geringer zu sein braucht, als bei der König'schen. Ein gewöhnliches Daniell'sches Element, z. B. von 14 cm Höhe und 9,7 cm Durchmesser, bringt bei stillstehenden Elektroden erst nach etwa einer Secunde einen deutlichen Jodfleck hervor. Bewegt man die Elektroden, so ist nur bei langsamer Bewegung ein matter Strich erkennbar. Mässige Verstärkung des Stromes macht — unter sonst gleichen Bedingungen — den Strich sofort dunkler. (Vgl. unten Fig. 5.) Es handelt sich hier um Ströme von vielleicht $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10}$ Amp.

Die obere Grenze der Ströme, bis zu welcher meine Methode angewendet werden kann, ist mir nicht bekannt. Nur wird man eben allzu starke Ströme den Elektroden nicht zuleiten (sie brennen sonst ab), sondern die Ströme durch Einschaltung von Widerständen zweckmäßig abschwächen, was ja kein Kunststück ist. Oeffnungsinductionsströme mittelstarker Apparate, die doch ein oder mehrere Tausend Volt Spannung haben, lassen sich vortrefflich durch sie aufzeichnen.

Haben wir hiernach einen Strom von 1-15 Volt, der periodisch unterbrochen wird, oder seine Richtung ändert, oder in gleicher Höhe dauernd verläuft, so versagt nach König's

eigener Angabe seine Methode vollkommen. Die meine gibt alle diese Ströme in ihrer Richtung und ungefähren Stärke an. Zunächst z. B. constante Ströme. Nachstehende Abbildung, Fig. 5, zeigt sechs übereinander liegende parallele Striche von verschiedener Schattirung und Breite. Der hellste, oberste Nr. 1, wurde natürlich von dem schwächsten Strom gezeichnet, die nächsten unteren dagegen, Nr. 2—6, von immer stärkeren

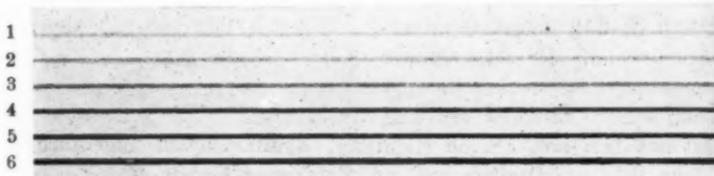


Fig. 5.

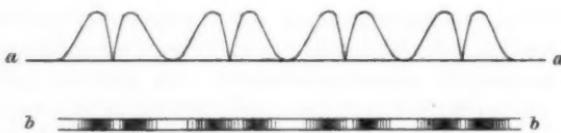


Fig. 6.

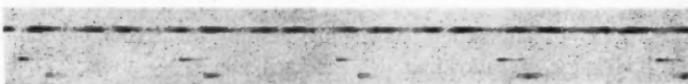


Fig. 7.

Strömen. Auf diese Weise kann man, da man die Stärke dieser Ströme und die Geschwindigkeit der Walze kennt, andere Ströme geradezu messen.

Steigt schliesslich — und darauf lege ich ein ganz besonderes Gewicht — ein Strom nicht augenblicklich zu seiner vollen Höhe an, sondern entwickelt er sich innerhalb einer gewissen, nicht allzu kurzen Zeit z. B. von der Stärke des Stromes in Nr. 1 bis zu derjenigen in Nr. 5, so zeichnet auch seine Anode, wie schon oben erwähnt, einen allmählich dunkler werdenden Strich. Aehnliches findet natürlich statt bei einer allmählichen Abnahme des Stromes.

Sehr schön und einfach kann man dies auch noch nach-

weisen an den Strömen einer Stöhrer'schen Maschine, welche, wenn der Commutator eingestellt ist, etwa den in Fig. 6, *a* dargestellten Verlauf haben. Die von diesen Stromschwankungen gezeichneten Linien gleichen den in Fig. 6, *b* schematisch wiedergegebenen. Immer wo der Strom stark wird, wird auch die von ihm gezeichnete Linie dunkel, und wo er schwach wird oder verschwindet, verschwindet auch die Linie. Fig. 7 zeigt eine der-

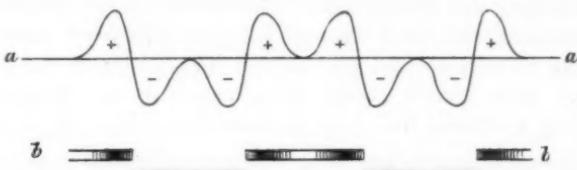


Fig. 8.

artige Zeichnung in nahezu natürlicher Grösse. Die Zeitmarken unter dem elektrolytischen Strich bezeichnen Fünftel-Secunden. (Es sind dunkle Oeffnungs- und matte Schliessungsschläge.)

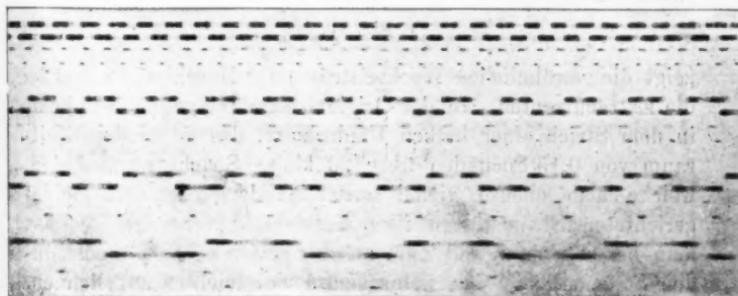


Fig. 9.

Ganz ähnliche Zeichnungen giebt die Stöhrer'sche Maschine, wenn man den Commutator nicht eingeschaltet hat, sondern ihre Wechselströme unmittelbar ableitet. Die Fig. 8, *a* zeigt den ungefähren Verlauf dieser Ströme und Fig. 8, *b* deren schematische Zeichnungen. Fig. 9 dagegen giebt uns eine Abbildung des Originals. Dieselbe ist ohne weiteres verständlich. Die Ströme sind bei verschiedenen Geschwindigkeiten der Walze gezeichnet, wie aus den Zeitmarken, die durchweg

Fünftel-Secunden bedeuten, ersichtlich ist. Man sieht unter anderem, dass die einzelnen Ströme keinen symmetrischen Verlauf haben, sondern dass ihre Höhepunkte sehr nahe an ihrem Ende bez. an ihrem Anfang liegen.

Auch die *Extracurrenten*, welche meine Stöhrer'sche Maschine giebt, können trotz ihrer schnellen Folge durch meine Methode gut und sicher aufgezeichnet werden. Eine halbe Umdrehung der Spulen liefert nämlich 25 solcher Ströme. Sie nehmen, sowie die Ströme selbst (vgl. Fig. 10, 1 und 2) an Stärke zu und ab und sind in den Nullstellungen der Spulen (wenn diese gerade in der Mitte zwischen den Magnetpolen stehen) natürlich Null oder nahezu Null. Fig. 10, 1 und 2

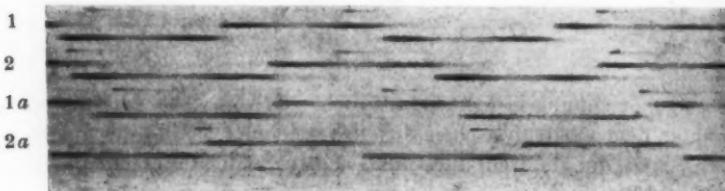


Fig. 10.

zeigt die gewöhnlichen Wechselströme der Maschine, 1 a und 2 a die Extracurrenten. In der Originalzeichnung gelingt es leicht, in dem Strich einer halben Umdrehung, das ist in dem Zeitraum von 0,15 Secunden über 20 kleine Striche auszuzählen, welche also ebenso vielen hintereinander folgenden gleichgerichteten Stromstössen ihre Entstehung verdanken. Dass man bei stärkeren und namentlich bei fortwährend wechselnden Strömen, die sich naturgemäss viel leichter aufzeichnen, zu viel höheren Zahlen (300—400 in der Secunde) kommen kann, habe ich schon oben erwähnt. Nun ich glaube, das ist trotz des feuchten Fliesspapiers doch ein recht befriedigender Grad von Genauigkeit.

In gleicher Weise werden auch die von den gewöhnlichen Schlittenapparaten erzeugten *Extracurrenten* (der primären Spule) auf das Anschaulichste von meiner Methode verzeichnet. (Die König'sche versagte mir auch hier vollkommen.) Je nach der Art, wie man diese Extracurrenten erzeugt, übersieht man unmittelbar den Moment ihres Entstehens und ihre Richtung

im Vergleich zu den in der Spule vorhandenen constanten Strömen.

So ergiebt z. B. die Anordnung in Fig. 11, in welcher in C geöffnet und geschlossen wird, dass der durch die Elektroden EE_1 gehende Strom den nebenstehenden (in Fig. 12, a) gezeichneten Verlauf hat. Bei Oeffnung (\mathcal{O}) schießt der Oeffnungsextracurrent \rightarrow zu bedeutender Höhe auf und ihm folgt auf dem Fuss der Strom des Elementes D \rightarrow in gleicher Richtung. Bei Schliessung (S) verschwindet der Strom \rightarrow

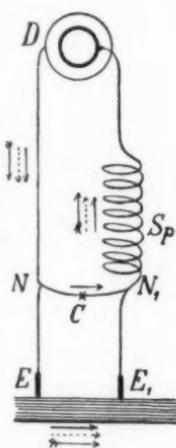


Fig. 11.

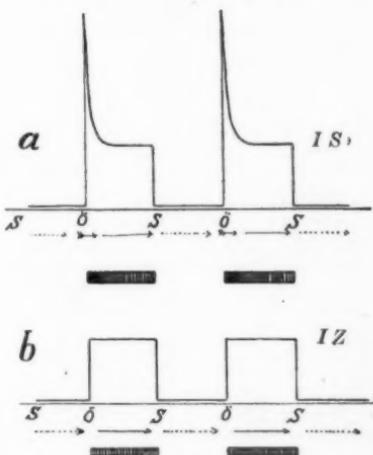


Fig. 12.

nahezu ganz aus den Elektroden EE_1 . Dementsprechend verhält sich die elektrolytische Zeichnung, die scharf dunkel einsetzt und allmählich verblasst. Ersetzt man die Spule (Sp) durch einen Zickzackdraht (Z) von gleichem Widerstande, so gibt es keine Extracurrenten. Der Verlauf der Ströme ist so, wie ihn Fig. 12, b darstellt und ihre darunter befindliche Zeichnung dementsprechend.

Erzeugt man aber die Extracurrenten in anderer Art, so wie es Fig. 13 darstellt, indem man die Elektrode E jenseits des Elementes nach N verlegt, bildet also die Spule die Nebenschliessung, während nach wie vor in \mathcal{O} geschlossen und geöffnet wird, so ist der Verlauf der Ströme in der Spule und

in den Elektroden etwa so, wie *a* in Fig. 14 es zeigt. Bei Oeffnung ($\ddot{\sigma}$) entsteht der dem Bestandstromanteil entgegengesetzt laufende Oeffnungsextracurrent allein \rightarrow . Hierauf verschwindet jeder Strom aus der Spule. Bei *S* aber tritt der Bestandstromanteil \leftarrow in den Spulenelektrodenkreis und zwar, was noch ganz besonders zu beachten ist, macht sich hier auch der Schliessungsextracurrent bemerkbar, der sonst gar nicht so leicht nachzuweisen ist. Die den Bestandstromanteil \leftarrow zeichnende Elektrode zeichnet nämlich zuerst

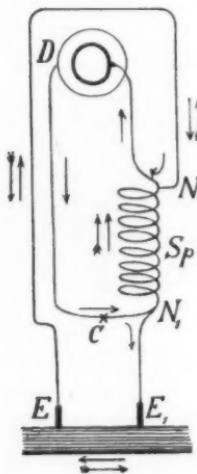


Fig. 13.

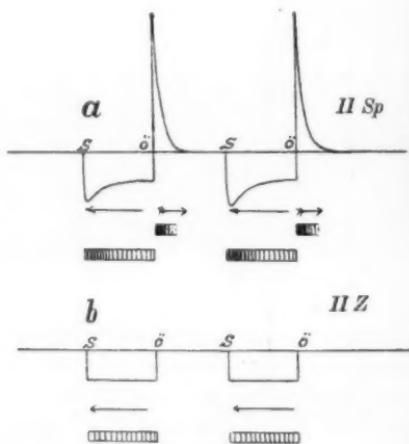


Fig. 14.

dunkel und später heller. Ersetzt man wieder die Spule (*Sp*) durch den Zickzackdraht (*Z*), so fallen beide Extracurrenten fort und es werden gemäss dem Verlauf der Ströme in *b* nur die Bestandstromanteile (\leftarrow) gezeichnet.

Fig. 15 giebt hierfür einige Belege. Die erste Linie 1, *I Sp*, sowie die fünfte 1 *a*, *I Sp* giebt für verschiedene, hier nicht näher zu beschreibende Anordnungen die Ströme der Fig. 12, *a* wieder; die Linien 2, *I Z* und 2 *a*, *I Z* diejenigen der Fig. 12, *b*.

Die dritte Linie 3, *II Sp* und die vorletzte 3 *a*, *II Sp* giebt die Ströme der Fig. 14, *a* wieder und die noch übrigen Linien 4, *II Z* und 4 *a*, *II Z* diejenigen der Fig. 14, *b*.

Hierzu ist etwa noch zu bemerken, dass die Zeichnungen durchweg im frischen Zustande am allerschönsten sind und durch die mehrfache Wiedergabe natürlich an Schärfe und Schönheit viel verlieren. Sie sind in der Fig. 15 auf etwa die Hälfte verkleinert. Die Zeitmarken bezeichnen hier wie überall Fünftel-Secunden. Die untereinander gezeichneten Striche gehören zusammen (1 zu 2, 3 zu 4 etc.).

Ich glaube kaum, dass man durch irgend eine andere Methode in so einfacher, schneller und sicherer Art die in der

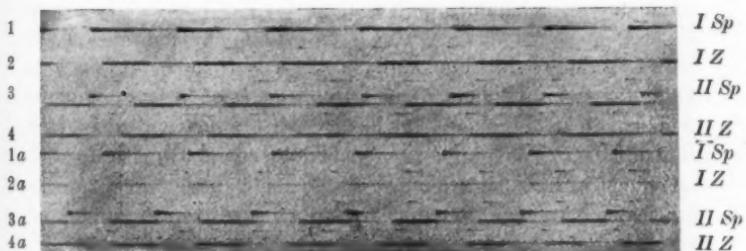


Fig. 15.

Spule kreisenden verschiedenenartigen Ströme nachweisen kann. Die König'sche Methode kann es jedenfalls nicht. Günstigstenfalls würde sie vielleicht bei sehr starken Strömen die Oeffnungsextracurrenten verzeichnen.



Fig. 16.

Ich wende mich schliesslich zu den eigentlichen *Induktionsströmen* der gewöhnlichen Inductionsapparate, welche in der secundären Rolle erzeugt werden. Bekanntlich haben diese beiden Ströme sehr verschiedene physikalische und physiologische Eigenschaften. Erfolgt die Schliessung und Oeffnung des primären Kreises in nahezu gleichen Zeitabständen, so zeichnet meine Methode folgende Figur (vgl. Fig. 16). Man sieht ohne weiteres, dass 1. der Schliessungsinductionsstrom (die unteren Flecke) eine entgegengesetzte Richtung hat, als der Oeffnungsinductionsstrom (die oberen Flecke) und dass

2. der Oeffnungsinductionsstrom viel dunklere, schärfer einsetzende kurze Linien zeichnet, als der Schliessungsinductionsstrom, dessen Zeichnungen durchweg matter sind. (Vgl. auch die Zeitmarken in Fig. 2 und namentlich in Fig. 7.)

Schwächt man die Ströme durch Entfernung der Spulen voneinander mehr und mehr ab, so bleibt dieser Unterschied bestehen und schliesslich zeichnet nur noch die Anode des elektrolytisch wirksameren Oeffnungsinductionsstromes.

Stellt man dieselben Versuche mit der König'schen Methode an, so bekommt man auch mit ihr zierliche Zeichnungen. Vorweg aber ist hervorzuheben, dass man nur die Wirkungen der Oeffnungsinductionsströme nachweisen kann. Von den Schliessungsinductionsströmen sah ich, wenigstens mit meinen Apparaten, keinerlei Wirkungen. Nur als ich mit grösseren Ruhmkorff'schen Apparaten arbeitete, fand ich, dass auch von den Schliessungsschlägen die Asphaltenschicht wirksam geladen wird, wenn etwa die Oeffnungsfunken 1 cm lang sind und die Schliessungsschläge kleine Funken geben.

Setzt man nämlich die Anode auf die Asphaltenschicht, während die Kathode mit dem unter ihr befindlichen Metall in leitender Verbindung steht, so erhält man zierliche rote concentrische Kreise mit einem roten Punkt in der Mitte. Häufig werden sie durch radiäre Strahlungen unterbrochen. Sowohl die Mennige, wie der Schwefel beteiligen sich an der Zeichnung.

Sitzt dagegen die Kathode auf der Asphaltenschicht, so werden viel kleinere, dichtere rote Flecke von rundlicher Gestalt gezeichnet.

Sehr zierlich nehmen sich solche Reihen von kleinen Lichtenberg'schen Figuren aus, wenn man ein Stück Stanniol mit Asphaltlack überzieht und nachdem der Lack völlig getrocknet ist, dasselbe so wie das Jodkaliumpapier auf die metallene Walze (das Stanniol natürlich nach unten) aufspannt. Werden jetzt die Inductionsströme erzeugt und die eine Elektrode mit der metallenen Walze in Verbindung gebracht, die andere dagegen ganz leise auf die Asphaltenschicht gesetzt, so bekommt man nach Bestäubung des asphaltirten Stanniols und sorgfältigem Abblasen mit einem Blasebalg zierliche Reihen von grösseren (positiven) Kreisen und von kleineren (negativen) Flecken.

Selbstverständlich kommen hierbei mancherlei Unregelmässigkeiten vor, so z. B. wenn die Asphaltsschicht zu dünn oder zu dick, oder gar, wenn auch noch so leicht, verletzt ist. Dabei sind immer, was ich noch besonders betonen möchte, die Farben beider Figuren gleich oder kaum voneinander verschieden. Beiderlei Pulver, sowohl die Mennige wie der Schwefel haften, wenn auch in verschiedener Art, an den positiv und an den negativ geladenen Punkten, oder besser gesagt, sowohl in der Umgebung der Punkte, auf welchen die Anode, als auch derjenigen, auf welchen die Kathode (natürlich derselbe Draht bei Wechsel des Stromes) aufsass. Werden die Ströme schwächer, so werden beiderlei Figuren, namentlich die positiven immer kleiner und einander immer ähnlicher, sodass man sie schliesslich kaum voneinander unterscheiden kann.

All das Gesagte gilt, wenn man das bekannte Mennige-Schwefelgemisch oder das weniger schön zeichnende Englisch-rot-Schwefelgemisch anwendet. Nun kann man aber, wie Hr. Bürker kürzlich gefunden hat, ausserordentlich viel schönere Lichtenberg'sche Figuren erhalten, wenn man folgendes Gemisch anwendet. Schwefel 5, Karmippulver 1 und Semen Lycopodii 3 Raumteile. Die dann entstehenden Zeichnungen sind unvergleichlich viel bestimmter und charakteristischer, als diejenigen mit den oben erwähnten Gemischen aus zwei Pulvern.

Bestäubt man die elektrisierte Asphaltsschicht mit diesem Pulver, so sieht man sofort, dass wenn auch nur eine Spur von Pulver herabfällt, die positiv geladenen Punkte von grossen roten, die negativ geladenen dagegen von kleinen hellgelben Kreisen umrahmt sind. Bestäubt man weiter und bläst dann vorsichtig ab, so erhält man sehr charakteristische und zierliche Zeichnungen. Dort, wo die nahezu punktförmige, positive Elektrode aufgesessen, ist ein kleiner gelber Kreis von 0,5 bis 1,0 mm Durchmesser, ihn umgibt ein etwa 2 mm breiter roter und diesen wieder ein schmäler gelber. Wo derselbe Draht als Kathode sass, ist ein kleiner roter Kreis von höchstens 0,5—0,6 mm Durchmesser, ihn umgibt ein kleiner, scharf gezeichneter gelber und diesen wieder ein ganz schwacher roter. Mehr als drei Ringe habe ich mit meinen Apparaten nicht gesehen. Bei Anwendung eines kleinen Ruhmkorff mit

Condensator traten vier Ringe auf. Innen kam bei den positiven noch ein ganz kleiner roter, bei den negativen ein ganz kleiner gelber hinzu.

Eine schwache Vorstellung von der Zierlichkeit dieser concentrischen Kreise, die in dieser Art noch nicht bekannt sind¹⁾, dürfte die Fig. 17 geben,



Fig. 17.

welche die grösseren positiven und kleineren negativen Kreise in beinahe natürlicher Grösse darstellt.

Wie diese verschiedenen concentrischen positiven und negativen Ladungen, die auch an die

Priestley'schen²⁾ Ringe erinnern, zu Stande kommen, darüber möchte ich mir ein Urteil nicht erlauben. Jedenfalls dürften sie nicht ohne Interesse sein.

Wenn man hiernach die elektrostatische Methode mit der elektrolytischen vergleicht, so kommt man zu dem Ergebnis, dass die erstere wohl nur bei starken, namentlich stark gespannten Strömen Anwendung finden kann, dann aber in der von König angegebenen Art sehr genaue Ergebnisse liefert. Die elektrolytische dagegen ist nahezu überall anwendbar, sowohl bei starken, namentlich aber auch bei schwächeren Strömen, bei denen die elektrostatische vollkommen versagt.

Neben dieser allgemeinen Verwendbarkeit empfiehlt sich die elektrolytische Methode durch ihre Uebersichtlichkeit und Einfachheit. Denn wenn genügend Strom vorhanden ist, zeichnet eben die betreffende Elektrode unter den Augen des Beobachters. Bei der elektrostatischen dagegen sieht man der elektrisirten Asphaltschicht zunächst nichts an. Erst die Bestäubung mit dem Pulver und das nachherige Abklopfen oder Abblasen desselben lässt die Zeichnungen hervortreten.

Schliesslich sei noch auf einen Punkt hingewiesen. Wenn man längere Zeit mit den trockenen Pulvern in trockener Luft hantirt, verstäuben alle Apparate, und auch der Experimentator

1) Aehnliche Versuche sind beschrieben in G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität 4. p. 780ff. 1885.

2) G. Wiedemann, l. c. p. 726.

überzieht sich bald mit rötlichem Staub. Namentlich wird man in seinem Nasenschleim sehr bald mikroskopisch und auch makroskopisch den Staub nachweisen können. Das ist im allgemeinen nicht angenehm, sicher aber nicht gleichgültig bei der Anwendung von Mennige. Da muss man sich bei längerem Experimentiren die Schleimhäute schützen. Das für die Mennige empfohlene englische Rot ist zwar nicht giftig, giebt aber nicht so schöne Zeichnungen und stäubt noch stärker. Das Bürker'sche Gemisch stäubt zwar auch stark, ist aber völlig ungiftig.

Zum Schluss möchte ich auch noch an dieser Stelle Hrn. Dr. K. Bürker und Hrn. stud. med. H. Breyer, die mich in jeder Weise bei den oben mitgeteilten Versuchen unterstützten, meinen Dank aussprechen.

Tübingen, Physiolog. Inst., Februar 1900.

(Eingegangen 14. Februar 1900.)

11. *Energetische Theorie der Thermo-
elektricität und Wärmeleitung von Metallen;*
von O. Wiedeburg.

Obwohl an theoretischen Behandlungen der Thermoelektricität wahrlich kein Mangel ist, sind doch bis in die jüngste Zeit immer neue solche gegeben worden, ein Beweis wohl, dass eine allgemeiner befriedigende noch nicht vorliegt. Die Aufgabe, die auf diesem Gebiete von der Theorie zu lösen ist, ist im Grunde eine zweifache: sie muss einmal Rechenschaft geben von den Beziehungen, die zwischen den verschiedenen, für die Thermoelektricität selbst charakteristischen Grössen bestehen, und sie muss ferner ermitteln, ob und in welcher Weise die thermoelektrischen mit anderen messbaren Eigenschaften der gegebenen Stoffe verknüpft sind.

Den ersten Punkt anlangend, besteht ziemlich allgemeine Uebereinstimmung darüber, um welche Relationen es sich handelt, die verschiedenen thermodynamischen Herleitungen derselben zeigen vielfach nur äusserliche Unterschiede. Zu kritischen Erörterungen bietet hier vor allem die Frage Anlass, in welcher Weise der zweite Hauptsatz der Thermodynamik zur Verwendung zu bringen sei: man kann einerseits zweifeln, ob überhaupt der Fall *umkehrbarer* Vorgänge gegeben sei, ob nicht etwa die unzweifelhaft sich einmischenden nicht-umkehrbaren Vorgänge der Wärme- und Elektricitätsleitung dagegen sprechen, und Boltzmann¹⁾ hat deshalb seinerzeit das Problem formulirt von dem allgemeineren Gesichtspunkt aus, der die Leitungsvorgänge berücksichtigt; andererseits, auch gesetzt den Fall, man nimmt einen streng umkehrbaren Process als gegeben an, so bleibt doch die Thatsache bestehen, dass die Anwendung des zweiten Hauptsatzes hier nur durch eine eigenartige hypothetische Erweiterung seines Geltungsbereiches ermöglicht wird.

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Mathem.-naturw. Kl. II. **96.** p. 1258. 1887.

Während er sonst — in der Form $f(dQ/\vartheta) = 0$ — bezogen wird auf einen in sich vollkommen *homogenen* Körper, der *zeitlich nacheinander* die verschiedenen Wärmemengen dQ bei verschiedener Höhe seiner Temperatur ϑ (umkehrbar) aufnimmt bez. abgibt, wird er von W. Thomson¹⁾ wie von Clausius²⁾ und Budde³⁾, von Duhem⁴⁾ wie von Planck⁵⁾ u. a. benutzt, um eine Beziehung herzustellen zwischen den Wärmemengen, die der Thermokreis in seinen einzelnen, *auf verschiedener Temperatur befindlichen* Teilen *gleichzeitig* mit der Umgebung austauscht. Dass ein solches Verfahren etwas Hypothetisches enthält, hat kürzlich Voigt schon hervorgehoben. Lorentz⁶⁾ suchte es in seiner Theorie zu vermeiden.

Den thermodynamischen Contactpotentialtheorien steht gegenüber die wohl wenig beachtete Theorie von C. Neumann⁷⁾, der auf die Elektricität ausser den rein elektrischen Kräften noch einen mit Temperatur und Dichte veränderlichen „isotropen Druck“ wirken lässt, und die hiermit in gewisser Weise verwandte formale Mitführungstheorie von F. Kohlrausch⁸⁾, auf die wir noch zurückkommen.

Eine gewisse Mittelstellung nimmt Voigt's⁹⁾ thermodynamische Theorie ein.

Der zweite Teil der Aufgabe: Beantwortung der Frage, wie sich etwa die Thermokraft einer Combination *voraus berechnen* lässt aus bekannten Eigenschaften ihrer Bestandteile, ist bisher wenig in Angriff genommen und ohne besonderen Erfolg. Bucherer¹⁰⁾ suchte hier die Dampfspannungen der

1) W. Thomson, Trans. Roy. Soc. Edinb. **21**. p. 123. 1854.

2) R. Clausius, Pogg. Ann. **90**. p. 513. 1853.

3) E. Budde, Pogg. Ann. **153**. p. 343. 1874; Wied. Ann. **21**. p. 277. 1884; **30**. p. 664. 1887.

4) P. Duhem, Ann. scient. de l'Ecole Norm. (3) **2**. p. 405. 1885.

5) M. Planck, Wied. Ann. **36**. p. 624. 1889.

6) H. A. Lorentz, Arch. Néerl. **20**. p. 129. 1885; Wied. Ann. **36**. p. 593. 1889.

7) C. Neumann, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss., Math.-Phys. Kl. **24**. p. 49. 1872.

8) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**. p. 601. 1875; Wied. Ann. **23**. p. 477. 1884; **67**. p. 630. 1899.

9) W. Voigt, Wied. Ann. **67**. p. 717. 1899.

10) A. H. Bucherer, Wied. Ann. **59**. p. 735. 1896; Zur Theorie d. Thermoelektr. d. Elektrolyte u. Metalle p. 14. Leipzig 1898.

Metalle einzuführen, Liebenow¹⁾) das thermische und elektrische Leitvermögen; sein Verfahren ist von Voigt²⁾ sehr zutreffend kritisiert worden, indessen hat man doch das Gefühl, dass seine Schlussfolgerungen irgendwie sich der Wahrheit nähern. Endlich Riecke's³⁾ kinetische Mitführungstheorie sucht die fraglichen Beziehungen zu gewinnen, indem sie alles durch Eigenschaften der Moleküle ausdrückt.

Im Folgenden möchte ich nun auf einer neuen Grundlage eine Theorie der Thermoelektricität aufzubauen suchen. Wenn ich sie als eine *energetische* bezeichne, so soll damit gesagt sein, dass für sie maassgebend ist die Gruppierung und Behandlung der verschiedenen physikalischen Begriffe mit Rücksicht auf ihr Verhältnis zum Energiebegriff, wie man es durch die Bezeichnung als *Energiefactoren* andeutet. In mehreren Arbeiten⁴⁾ habe ich diese Fragen schon behandelt, insbesondere auch gezeigt, wie die Energiegleichung selbst keineswegs den Ausgangspunkt zu bilden hat. Charakteristisch ist dabei, dass die verschiedenen „Zustandsseiten“ auf Grund einer vollkommenen Analogie aller untereinander ganz gleichmässig behandelt werden. Wie man auch darüber denken mag, so wird man doch wohl zugeben müssen, dass der Versuch, eine solche Analogie, die sicherlich merkliche Vorteile bietet, möglichst weit zu treiben, nicht von Haus aus abzuweisen sei. Der Erfolg muss schliesslich den Maassstab zur Beurteilung liefern.

Die allgemeine Theorie der Zustandsänderungen.

Die Grundlage meiner Entwickelungen bildet, wie ich das verschiedentlich ausgeführt, das System der „Zustandsgleichungen“ des betrachteten Körpers, aus dem man bei Einführung einer bestimmten Annahme die beiden Hauptsätze der Thermodynamik herleiten kann. Wir kennzeichnen eine jede „Zustandsseite“ durch zwei Variabeln, die ihr entsprechende Intensitätsgrösse J und Quantitätsgrösse M ; für die Wärme insbesondere spielt die Temperatur ϑ die Rolle der Grösse J

1) C. Liebenow, Wied. Ann. 68. p. 316. 1899.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 69. p. 706. 1899.

3) E. Riecke, Wied. Ann. 66. p. 353, 545, 1199. 1898.

4) O. Wiedeburg, Wied. Ann. 61. p. 705. 1897; 62. p. 652. 1897; 63. p. 154. 1897; 64. p. 519. 1898; 69. p. 66. 1899.

und eine als die „Entropie“ sich ausweisende Grösse S die von M . Wenn wir nun die Wechselwirkung z. B. zwischen der Wärme und irgend einer anderen Zustandsseite — zunächst für umkehrbare Vorgänge — beschreiben wollen, so nehmen wir an, dass zwischen den vier Variablen ϑ , S , J , M zwei Gleichungen bestehen, die lediglich eben diese Wechselwirkung zum Ausdruck bringen; unter Verwendung von Differentialen schreiben wir sie z. B. in der Form:

$$(1) \quad \begin{cases} c_\vartheta d\vartheta = dS + g_{\vartheta, M} dM, \\ c_J dJ = dM + g_{J, S} dS, \end{cases}$$

wo die Grössen c und g dem betreffenden Körper eigentümlich sind. Unterwerfen wir nun diese Grössen unter Einführung des „Wechselwirkungsfactors“ $r_{M, S}$ der Bedingung:

$$(2) \quad \frac{g_{\vartheta, M}}{c_\vartheta} = \frac{g_{J, S}}{c_J} = -r_{M, S},$$

so genügt dies, um die beiden Hauptsätze für unseren Fall herzuleiten, denn es folgt dann aus (1):

$$(3) \quad dE = \mathfrak{d}Q + \mathfrak{d}A,$$

wo die „Gesamtenergie“

$$E = \frac{1}{1 - c_\vartheta c_J r_{M, S}^2} \left(c_\vartheta \frac{\vartheta^2}{2} + c_\vartheta c_J r_{M, S} \vartheta J + c_J \frac{J^2}{2} \right),$$

die „Wärmezufuhr“

$$\mathfrak{d}Q = \vartheta dS,$$

und die Zufuhr an Energie der anderen Art

$$\mathfrak{d}A = J dM.$$

Bei unserem Verfahren erspart uns also die Wechselwirkungsbedingung (2) namentlich auch die besondere Aufstellung des zweiten Hauptsatzes; ich weise darauf hin, weil wir später in ähnlicher Weise die oben besprochene Erweiterung dieses Satzes einführen werden.

Um dann den allgemeineren Fall der nicht-umkehrbaren Vorgänge zu behandeln, habe ich die Zustandsgleichungen (1) erweitert durch die Annahme, dass, wenn $d\tau$ das Zeitelement, $d\vartheta/d\tau$ und ebenso $dJ/d\tau$ nicht nur linear, sondern auch

quadratisch von dS/dt und dM/dt abhängt. Die Energiegleichung nimmt dann die Form an:

$$(4) \quad dE = \vartheta dS + W_S \left(\frac{dS}{dt} \right)^2 dt + J dM + W_M \left(\frac{\partial M}{\partial t} \right)^2 dt,$$

wo die W lineare Functionen von ϑ und J sind.

Weiter wird die Wechselwirkung zweier homogener Körper aufeinander formulirt durch die Annahmen, dass die Summe der gleichartigen Quantitätsgrössen in einem abgeschlossenen System constant sei:

$$(5) \quad dS_1 + dS_2 = 0, \quad dM_1 + dM_2 = 0,$$

und dass ferner für die Gesamtenergie das Gleiche gelte:

$$(6) \quad dE_1 + dE_2 = 0,$$

Es gelten dann für den „Uebergang“ von einem Körper auf den anderen die „Intensitätsgleichungen“:

$$(7) \quad \frac{dS_1}{dt} = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{W_{S_1} + W_{S_2}}, \quad \frac{dM_1}{dt} = \frac{J_2 - J_1}{W_{M_1} + W_{M_2}},$$

derentwegen die W als „Widerstandsgrössen“ bezeichnet werden.

Das ist in kurzen Zügen der Gedankengang meiner früheren Entwickelungen; es fragt sich nun, wie kommen wir mit ihrer Hülfe zu einer Formulirung der thermoelektrischen Erscheinungen, wie wir sie anstreben?

Die Zustandsgleichungen für einen durchströmten Körper.

Im Fall eines thermoelektrischen Kreises haben wir es nicht, wie oben, mit einem System aus nur zwei in sich vollkommen homogenen Körpern zu thun, sondern mit einer continuirlichen Reihe von Volumelementen, die teils von verschiedener chemischer Natur sind, teils wenigstens in verschiedenem physikalischen Zustand sich befinden. Wir fassen ein bestimmtes Volumelement in dem einen der beiden Metalle ins Auge, bezeichnen mit ϑ seine Temperatur, mit s seine Entropie, berechnet für die Volumeneinheit, mit φ den Wert des elektrischen Potentiales in ihm, mit q seine elektrische Ladung, wieder für die Volumeneinheit berechnet; letztere Grösse wird nur für nichtstationäre Ströme veränderlich, von

Null verschieden sein, man mag sie sich, wenn eine Veranschaulichung wünschenswert erscheint, an Ionen irgend welcher Art gebunden denken.

Nun wollen wir uns auf streng lineare Strömungen beschränken, wollen die Richtung, in der in einem der beiden Metalle die Volumteile aufeinander folgen, als x -Richtung bezeichnen. Die Art und Weise, in der zwei aneinander grenzende Volumteile sich in elektrischer Beziehung gegenseitig beeinflussen, stellen wir üblicherweise dar, indem wir von einem elektrischen *Strom* sprechen, der aus dem einen in das andere übertritt; seine Dichte, bezogen auf $+x$ -Richtung, sei i . Entgegen der üblichen Anschauung führen wir nun einen entsprechenden Begriff auch für die gegenseitige *thermische* Einwirkung zweier Elemente ein, den Entropiestrom σ , der durch den Uebergang einer gewissen Menge Entropie (oder „thermischer Ladung“, wie ich vorgeschlagen habe) zu stande kommt.

In den Grössen ϑ , s , σ ; φ , q , i sind uns die Begriffe gegeben, die uns zur Darstellung der thermoelektrischen Erscheinungen, allgemeiner gesagt, zur Darstellung der Vorgänge in einem gleichzeitig von Wärme und Elektricität durchströmten Metall verhelfen sollen, es fragt sich: in welcher Weise verknüpfen wir sie miteinander?

Wir haben oben die zeitliche Aenderung einer jeden Intensitätsgrösse dargestellt als einsteils linear, andernteils quadratisch abhängig von den zeitlichen Aenderungen der beiden Quantitätsgrössen; in dem jetzt zu behandelnden Fall werden wir Uebereinstimmung mit der Erfahrung erzielen, wenn wir diese damalige Gestalt der für nicht-umkehrbare Vorgänge gültigen Zustandsgleichungen *sinngemäß* umformen; es spielen augenscheinlich die Grössen dM/dt und dS/dt in den quadratischen Gliedern eine etwas andere Rolle als in den linearen, der wir Rechnung tragen, indem wir bei der Umschreibung auf den jetzt zu behandelnden Fall in den quadratischen Gliedern sie durch die zugehörigen „Ströme“ ersetzen, während in den linearen Gliedern die Aenderungen der „Ladung“ stehen bleiben. In dem früheren mehr abstracten Fall eines Systems aus nur zwei Körpern fällt beides zusammen: die Aenderung der Ladung erfolgt nicht durch Zufluss von einer Seite und Abfluss nach einer anderen, sondern

nur einseitig, sie ist *gleich* dem Strom, soweit man von einem solchen hier überhaupt reden kann.

Demgemäss formuliren wir also die rein hypothetische Grundlage unserer Entwickelungen zunächst folgendermaassen: es bestehen zwischen den oben genannten Grössen die beiden Gleichungen:

$$(8) \quad \begin{cases} c_\theta \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial t} - c_\theta r_{q,s} \frac{\partial q}{\partial t} - x_s \sigma^2 + \gamma_{\theta,q} \cdot i^2, \\ c_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial t} - c_\varphi r_{q,s} \frac{\partial s}{\partial t} - x_q i^2 + \gamma_{q,s} \cdot \sigma^2; \end{cases}$$

dabei werden die Coefficienten c_θ , c_φ , x_s , x_q , $\gamma_{\theta,q}$, $\gamma_{q,s}$, $r_{q,s}$ als (specifische, auf die Volumeneinheit bezogene) *Stoffconstanten* des betreffenden Metalles angesehen. Es ist neben der ganz gleichförmigen Behandlung aller Zustandsseiten charakteristisch für unsere Auffassung, dass sie in dieser Weise wahre Constanten von Haus aus in Rechnung setzt, deren Auffindung schliesslich ja doch das Ziel der Messungen ist.

Die Wechselwirkungsconstante $r_{q,s}$ ist, den obigen Gleichungen (1) und (2) entsprechend, gleich eingeführt, um die Herleitung der Energiegleichung zu sichern.

Bevor wir aber zur Verwendung der Grundgleichungen (8) schreiten, müssen wir mit ihnen noch eine *Erweiterung* vornehmen, die wohl schon bei meinen früheren Betrachtungen nahegelegen hätte, deren Notwendigkeit aber erst hier in dem allgemeineren Fall zu Tage getreten ist: wir führen in jede der beiden Gleichungen noch ein Glied ein, das dem *Product* der beiden Ströme, σi , proportional ist.

Danach lauten denn unsere Ausgangsgleichungen:

$$(9) \quad \begin{cases} c_\theta \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial t} - c_\theta r_{q,s} \frac{\partial q}{\partial t} - x_s \cdot \sigma^2 - \varrho_\theta \cdot \sigma i + \gamma_{\theta,q} \cdot i^2, \\ c_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial t} - c_\varphi r_{q,s} \frac{\partial s}{\partial t} - x_q \cdot i^2 - \varrho_\varphi \cdot \sigma i + \gamma_{q,s} \cdot \sigma^2, \end{cases}$$

wo auch die ϱ specifische Constanten des betreffenden Metalles sind; sie stellen die Beziehung dar, in der die Ströme, die Ladungsänderungen, die Temperatur- und Potentialänderungen in einem beliebigen Punkt des Metalles zu einander stehen. (Dass dabei einigen Constanten das negative Vorzeichen gegeben wurde, ist aus praktischen Gründen geschehen, wie sich im Lauf der Rechnung zeigen wird.)

Es sei dabei bemerkt, dass diese Gleichungen zugeschnitten sind auf den speciellen Zweck, dem sie dienen sollen; sie geben weder von den Strahlungs- noch von den Inductionserscheinungen Rechenschaft, die mit thermischen und elektrischen Vorgängen doch so direct verknüpft sind. Deren Berücksichtigung muss der Zukunft vorbehalten bleiben.

Die Energiegleichung und die Strömungsgleichungen.

Wir leiten nun zunächst die für die betrachteten Vorgänge gültige Form der *Energiegleichung* ab. Dazu löse man die beiden Gleichungen (9) auf nach $\partial s / \partial t$ und $\partial q / \partial t$, multipliziere die erste der erhaltenen beiden Gleichungen mit ϑ , die zweite mit q und addire, dann lässt sich das Resultat auf die Form bringen:

$$(10) \quad \frac{\partial e}{\partial t} = \vartheta \frac{\partial s}{\partial t} + q \frac{\partial q}{\partial t} + w_s \cdot \sigma^2 - 2a \cdot \sigma i + w_q \cdot i^2,$$

wo die Gesamtenergie, der Energieinhalt, der Volumeneinheit, dem oben gegebenen Ausdruck für E entsprechend, bestimmt ist durch

$$(11) \quad e = v \left(c_\vartheta \frac{\vartheta^2}{2} + c_\vartheta c_\varphi r_{q,s} \vartheta \varphi + c_\varphi \frac{q^2}{2} \right),$$

wenn zur Abkürzung

$$\frac{1}{1 - c_\vartheta c_\varphi r_{q,s}^2} = v$$

gesetzt wird, wo ferner:

$$(12) \quad w_s = v(\gamma_{\varphi,s} - x_s c_\varphi r_{q,s}) \varphi + v(\gamma_{\varphi,s} c_\vartheta r_{q,s} - x_s) \vartheta,$$

$$(13) \quad w_q = v(\gamma_{\vartheta,q} - x_q c_\vartheta r_{q,s}) \vartheta + v(\gamma_{\vartheta,q} c_\varphi r_{q,s} - x_q) \varphi,$$

$$(14) \quad 2a = v(\varrho_\varphi + \varrho_\vartheta c_\varphi r_{q,s}) \varphi + v(\varrho_\vartheta + \varrho_\varphi c_\vartheta r_{q,s}) \vartheta.$$

Die Energiegleichung soll uns nun zu weiteren Schlüssen dienen, nämlich zur Formulirung der gegenseitigen Beeinflussung einander benachbarter Volumenelemente. Da die Ladung eines jeden solchen sich ändert durch Zufluss von der einen, Abfluss nach der anderen Seite, so besteht zwischen Ladung und Strömung die bekannte, als *Continuitätsgleichung* bezeichnete Relation:

$$(15) \quad \frac{\partial q}{\partial t} = - \frac{\partial i}{\partial x}, \quad \frac{\partial s}{\partial t} = - \frac{\partial \sigma}{\partial x}.$$

Es spielt der Continuitätsatz hier in unserem Falle eines Körpers, dessen Zustandsvariablen örtlich veränderlich sind,

dieselbe Rolle, wie oben im Falle eines abgeschlossenen Systems aus nur zwei homogenen Körpern der durch Gleichung (5) ausgedrückte Satz von der Erhaltung der Quantitätsgrössen; beide bringen die definitionsgemäss Eigentümlichkeit der Quantitätsgrössen zum Ausdruck.

Auf Grund von (15) können wir die Energiegleichung schreiben:

$$(16) \quad \frac{\partial e}{\partial t} = - \vartheta \frac{\partial \sigma}{\partial x} - \varphi \frac{\partial i}{\partial x} + w_s \sigma^2 - 2 a \sigma i + w_q i^2;$$

sie enthält nur noch die Ströme und die Intensitäten.

Nun haben wir oben im Fall der zwei Körper folgendermaassen weiter geschlossen: Die Vorgänge im Innern dieses Systems unterliegen nicht nur *der Bedingung*, dass die Summen der gleichartigen Quantitätsgrössen constant bleiben (Gleichung (5)), sondern auch noch der ferneren, dass für die Summe der Grössen E das Gleiche gilt (Gleichung (6)): auch die Gesamtenergie, berechnet für beide Körper zusammen, ist unveränderlich, der Energieinhalt jedes einzelnen vermehrt sich nur um so viel, als sich der des anderen vermindert, auch hinsichtlich dieser Grössen handelt es sich nur um eine *Uebertragung* von einem Bestandteil des Systems auf den andern.

Dementsprechend setzen wir fest, dass auch *der Energieinhalt eines Volumelementes* in dem jetzt behandelten allgemeineren Fall *sich nur durch Zufluss von der einen, Abfluss nach der anderen Seite verändert*, dass also die Gleichung gilt

$$(17) \quad \frac{\partial e}{\partial t} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x},$$

durch die der Begriff des *Energiestromes* ε in unsere Betrachtungen eingeführt wird.

Schreiben wir die linke Seite der Energiegleichung (16) demgemäß um, so besagt die Relation nun, dass die rechte Seite sich als Differentialquotient einer Function von x (und t) nach x muss darstellen lassen.

Eine Umformung der rechten Seite liegt nahe, durch die die Energiegleichung folgende Gestalt erhält:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = - \frac{\partial (\vartheta \sigma)}{\partial x} - \frac{\partial (\varphi i)}{\partial x} + \sigma \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \qquad \qquad \qquad + w_s \sigma^2 - 2 a \sigma i + w_q i^2. \end{array} \right.$$

Man sieht, dass der besagten Forderung genügt wird, wenn wir setzen:

$$(19) \quad \sigma \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + i \frac{\partial \varphi}{\partial x} + w_s \sigma^2 - 2 a \sigma i + w_q i^2 = 0,$$

und dies wiederum ist erfüllt, wenn die Beziehungen bestehen:

$$(20) \quad \begin{cases} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + w_s \sigma - a_q i = 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} + w_q i - a_s \sigma = 0, \end{cases}$$

wobei die Größen a_q und a_s der Bedingung unterliegen, dass

$$(21) \quad a_q + a_s = 2 a.$$

Damit haben wir diejenigen Gleichungen gewonnen, die den früher angeführten Intensitätsgleichungen (7) entsprechen, verallgemeinert infolge der Erweiterung, die wir mit den Zustandsgleichungen durch Einführung der Productglieder vorgenommen haben.

Wir gewinnen zugleich für die Energiegleichung die Form:

$$(22) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = - \frac{\partial (\vartheta \sigma + \varphi i)}{\partial x},$$

nämlich für den Gesamtenergiestrom ε die Darstellung

$$(23) \quad \varepsilon = \vartheta \sigma + \varphi i,$$

wir können ihn zerlegen in die zwei Teile: thermischer Energiestrom $\vartheta \sigma$ und elektrischer Energiestrom φi .

An die Gleichungen (20) vor allem knüpfen sich unsere weiteren Erörterungen, wir wollen darum zunächst ihren Inhalt etwas näher ins Auge fassen.

Leitung und Mitführung.

Es ergeben sich aus (20) sofort folgende Gleichungen für die beiden Ströme:

$$(24) \quad \begin{cases} \sigma = - \frac{w_q}{w_q w_s - a_q a_s} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - \frac{a_q}{w_q w_s - a_q a_s} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \\ i = - \frac{w_s}{w_q w_s - a_q a_s} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{a_s}{w_q w_s - a_q a_s} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}. \end{cases}$$

Wir sehen, es wird eine Strömung (σ oder i) bedingt nicht nur durch ein „Gefälle“ der ihr entsprechenden Intensität,

sondern auch durch ein solches der *fremden*. Man kann diese Verhältnisse einfach beschreiben, wenn man von einer „*Mitführung*“ des einen Stromes durch den andersartigen spricht, wie das seit Kohlrausch's Theorie gebräuchlich ist.

Ist z. B. $(\partial \vartheta / \partial x) = 0$, sodass nur das *Potentialgefälle* wirkt, so erzeugt dies einen elektrischen Strom i und einen Entropiestrom σ , die nach (24) zu einander in dem Verhältnis stehen:

$$\sigma = \frac{a_q}{w_s} i;$$

es wird, kann man dann sagen, vom elektrischen Strom i ein Entropiestrom dieser Stärke „*mitgeführt*“. Umgekehrt, wenn nur ein *Temperaturgefälle* vorhanden ist, also der Entropiestrom σ der „*primäre*“, führt dieser einen elektrischen Strom $i = (a_q / w_s) \sigma$ mit sich.

Liegen andererseits die Verhältnisse so, dass nur *einer* der beiden Ströme zu stande kommt, so haben wir es mit reinen *Leitungsvorgängen* zu thun; die Beziehung zwischen dem vorhandenen Strom und dem ihm zugehörigen Intensitätsgefälle lautet hier nach (20) derart, dass:

$$(25) \quad \sigma = - \frac{1}{w_s} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad i = - \frac{1}{w_q} \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Es besteht dann in einem solchen nur von *einem* Strom durchflossenen Leiter auch ein Gefälle der ihm fremden Intensität, das sich aus (20) leicht berechnet.

Im allgemeinen gehen die eigentliche Leitung und die *Mitführung* nebeneinander her, jeder Strom lässt sich in zwei dementsprechende Teile teilen (Gleichung (24).)

Wie die zweite Gleichung (25) zeigt, stellt also die Grösse w_q den *specifischen elektrischen Widerstand* des Metalles dar, entsprechend ist w_s als *thermischer Widerstand* zu bezeichnen. Was über diese Grössen nach unseren Herleitungen zu sagen ist, das habe ich früher¹⁾ schon eingehend dargelegt; denn die „*Widerstandsgrössen*“ W_q und W_s , die damals besprochen wurden, unterscheiden sich von den hier in der üblichen Form als „*specifische*“ Widerstände auftretenden nur dadurch, dass bei ihnen die geometrischen Verhältnisse unbestimmt blieben.

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. 62, p. 652. 1897.

Auf die Hauptpunkte möchte ich hier noch einmal kurz hinweisen:

Nach früherem sind w_q und w_s definiert durch die Gleichungen:

$$(12) \quad w_s = v(\gamma_{\varphi,s} - x_s c_{\varphi} r_{qs}) \varphi + v(\gamma_{\vartheta,s} c_{\vartheta} r_{qs} - x_s) \vartheta,$$

$$(13) \quad w_q = v(\gamma_{\vartheta,q} - x_q c_{\vartheta} r_{qs}) \vartheta + v(\gamma_{\varphi,q} c_{\varphi} r_{qs} - x_q) \varphi,$$

d. h. es ist jede lineare Function der *beiden* Intensitäten. Das würde bei w_q der strengen Form des Ohm'schen Gesetzes widersprechen, nach der der Widerstand unabhängig vom Potential ist; wir können aber unsere Formeln in Uebereinstimmung damit bringen, können w_q unabhängig von φ und analog w_s unabhängig von ϑ erhalten, wenn wir über die Constanten der Zustandsgleichungen passend verfügen.

Indem wir setzen:

$$(26) \quad x_s = \gamma_{\varphi,s} c_{\varphi} r_{qs} \quad \text{und} \quad x_q = \gamma_{\vartheta,q} c_{\vartheta} r_{qs},$$

wird

$$(27) \quad w_s = \gamma_{\varphi,s} \cdot \varphi, \quad w_q = \gamma_{\vartheta,q} \vartheta.$$

Beide spezifischen Widerstände werden also der *fremden* Intensität proportional, und zwar dieser Intensität in *absoluter* Zählung, d. h. gerechnet in beiden Fällen von einem ganz bestimmten Nullpunkt aus, den wir als eben durch diese Gleichungen definiert ansehen können. Wir erhalten den *elektrischen Widerstand* eines Metalles *proportional* der *absoluten Temperatur*, was bekanntlich durch die Erfahrung mit ziemlicher Annäherung bestätigt wird, wie das früher schon näher besprochen wurde.¹⁾

Auch wegen der näheren Behandlung der anderen Formel (27), nach der der „thermische Widerstand“ proportional dem elektrischen Potential in absoluter Zählung, möchte ich auf meine früheren Ausführungen verweisen; ich muss nur be-

1) In allen Fällen, wo *beide* Ströme nebeneinander bestehen, ist nach (24) als Wert des elektrischen Widerstandes, d. h. des Verhältnisses von Potentialgefälle zu Strom, nicht w_q sondern

$$\overline{w_q} = w_q - \frac{a_q a_s}{w_s}$$

zu rechnen, entsprechend bei w_s ; über die Grösse des Unterschiedes können wir für jetzt nichts aussagen.

merken, dass der reciproke Wert von w_s zwar zusammenhängt, aber *nicht zu identificiren* ist mit der Grösse, die man gewöhnlich als *thermisches Leitvermögen* bezeichnet. Wir kommen später auf diese Fragen, die ich früher noch nicht übersah, zurück.

Durch die Festsetzungen (26) wird die Zahl der in den Zustandsgleichungen (9) enthaltenen Constanten auf 7 reducirt; es bleibt dabei die Frage noch offen, ob diese wirklich alle voneinander unabhängig sind.

Neben den beiden Widerständen treten die etwa als *Mitführungsfactoren* zu bezeichnenden Grössen a_q und a_s auf, von denen wir zunächst nur soviel wissen, dass nach (21) und (14):

$$(28) \quad a_q + a_s = 2a = \nu(\rho_\varphi + \rho_\theta c_\varphi r_{q,s})\varphi + \nu(\rho_\theta + \rho_\varphi c_\theta r_{q,s})\theta.$$

Hier bei dieser Grösse a , die zu *beiden* Zustandsseiten gleicherweise in Beziehung steht, haben wir keine Veranlassung, eine Intensität vor der anderen zu bevorzugen, wie wir das gewissermaassen bei den w thaten.

Die quantitative Reciprocität der Mitführung.

Nun wollen wir aber über diese Grössen a_q und a_s eine Bestimmung treffen, die für das folgende von entscheidender Bedeutung ist. *Wir setzen sie nämlich einander gleich*, sodass also

$$(29) \quad a_q = a_s = a = \frac{\nu}{2}(\rho_\varphi + \rho_\theta c_\varphi r_{q,s})\varphi + \frac{\nu}{2}(\rho_\theta + \rho_\varphi c_\theta r_{q,s})\theta.$$

Die Strömungsgleichungen (20), in denen die beiden a zuerst aufraten, nehmen dann die Gestalt an:

$$(30) \quad \begin{cases} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + w_s \sigma - a \cdot i = 0, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} + w_q i - a \cdot \sigma = 0. \end{cases}$$

Danach besteht in den Mitführungserscheinungen eine *Reciprocität* auch in *quantitativer* Hinsicht. Man erkennt sie am besten an der Form, die jetzt die Gleichungen (24) annehmen:

$$(31) \quad \begin{cases} \sigma = -\frac{w_q}{w_q w_s - a^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - \frac{a}{w_q w_s - a^2} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \\ i = -\frac{w_s}{w_q w_s - a^2} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{a}{w_q w_s - a^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}. \end{cases}$$

Wenn also $(\partial \vartheta / \partial x) = 0$, so ist der mitgeführte Entropiestrom

$$\sigma = - \frac{a}{w_q w_s - a^2} \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

wenn andererseits $(\partial \varphi / \partial x) = 0$, so ist der mitgeführte elektrische Strom:

$$i = - \frac{a}{w_q w_s - a^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x};$$

berechnet auf die Einheit des fremden Intensitätsgefälles sind also die in den beiden Fällen mitgeführten Ströme einander gleich: *es ist*, um einen kurzen Ausdruck zu gebrauchen, *das „Mitführungsvermögen“ (analog dem Leitvermögen) des Metalls in beiden Beziehungen das gleiche.*

Wir können eine Parallel ziehen zwischen der hier besprochenen Reciprocitätsfestsetzung und jener, die wir hinsichtlich der Zustandsgleichungen trafen, um die Gültigkeit der Energiegleichung zu erlangen.

Beschränkt auf umkehrbare Ladungsänderungen lauten ja die Zustandsgleichungen ursprünglich:

$$c_\vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial t} + g_{\vartheta, q} \frac{\partial q}{\partial t},$$

$$c_q \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial t} + g_{q, s} \frac{\partial s}{\partial t}.$$

Durch Einführung des Wechselwirkungsfaktors r , gemäß Gleichung (2), gehen sie über in:

$$-\frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{1}{c_\vartheta} \frac{\partial s}{\partial t} - r_{\vartheta, q} \frac{\partial q}{\partial t} = 0,$$

$$-\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{1}{c_q} \frac{\partial q}{\partial t} - r_{q, s} \frac{\partial s}{\partial t} = 0.$$

In ihrer Symmetrie stimmen diese Gleichungen für die umkehrbaren Ladungsänderungen vollkommen überein mit den Gleichungen (30) für die Strömungen; auch bei diesen letzteren können wir von Umkehrbarkeit reden: denn wenn die beiden Intensitätsgefälle ihr Vorzeichen wechseln, so gilt gleiches auch für die beiden Ströme.

Nun haben wir oben schon darauf hingewiesen, dass die Einführung jener *ersten* Reciprocitätsannahme uns die besondere Aufstellung des zweiten Hauptsatzes in der gewöhnlich benutzten Form erspart: dem ganz entsprechend leistet uns, wie

wir bald sehen werden, die *neue Reciprociätsannahme* ($a_q = a_s$) dieselben Dienste, derenthalben es sonst der eingangs hervorgehobenen hypothetischen *Erweiterung* des zweiten Hauptsatzes bedarf, die sich ja im Gegensatz zu der ursprünglichen Form auf physikalisch inhomogene, nämlich durchströmte Körper bezieht.

Der Thomsoneffect.

Die Anwendung der bisher entwickelten Formeln auf die thermoelektrischen Erscheinungen gestaltet sich am einfachsten da, wo es sich um nur einen, chemisch homogenen Körper handelt, bei der Behandlung des Thomsoneffectes. Die Untersuchung dieser Erscheinung bildet nur einen besonderen Fall des allgemeineren Problems, den stationären Zustand eines von Wärme und Elektricität durchströmten Leiters zu formuliren.

Die Lösung dieser Aufgabe ist leicht gegeben vermittelst der Energiegleichung (22) und der Strömungsgleichungen (30) bez. (31); erstere liefert als Bedingung des stationären Zustandes, in dem Temperatur und Potential, also auch e überall unverändert bleiben:

$$\frac{d(\vartheta \sigma + \varphi i)}{dx} = 0,$$

oder specieller, da der elektrische Strom in allen Querschnitten der gleiche ist:

$$(32) \quad \frac{d(\vartheta \sigma)}{dx} + i \frac{d\varphi}{dx} = 0;$$

in diese Gleichung führen wir aus (30) den Wert für σ ein:

$$\sigma = - \frac{1}{w_s} \frac{d\vartheta}{dx} + \frac{a}{w_s} i$$

und erhalten:

$$- \frac{d}{dx} \left(\frac{\vartheta}{w_s} \frac{d\vartheta}{dx} \right) + i \frac{d}{dx} \left(\vartheta \cdot \frac{a}{w_s} \right) + i \frac{d\varphi}{dx} = 0;$$

weiter wird aus der zweiten Gleichung (31) eingesetzt

$$\frac{d\varphi}{dx} = - \left(w_q - \frac{a^2}{w_s} \right) i - \frac{a}{w_s} \frac{d\vartheta}{dx}$$

und man erhält dann leicht:

$$(33) \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{\vartheta}{w_s} \frac{d\vartheta}{dx} \right) - i \vartheta \frac{d}{dx} \left(\frac{a}{w_s} \right) + \left(w_q - \frac{a^2}{w_s} \right) i^2 = 0.$$

Es ergiebt sich also eine Relation derselben Form, wie man sie sonst erhält, wenn man das Facit zieht aus der „Wärmeentwickelung“, die in einem Volumenelement auftritt einmal infolge Differenz der Wärme-Zu- und -Ableitung, dann infolge des der Stromstärke proportionalen Thomsons effectes, endlich als dem Quadrat von i proportionale Joule'sche Wärme.

Nach unserer Herleitung wäre also das sog. thermische Leitvermögen gegeben durch $\lambda = \vartheta / w_s$; wir werden aber weiter unten sehen, dass die eigentliche Bedeutung dieser Grösse dadurch noch nicht vollständig getroffen ist. Wir sehen ferner, dass bei der Berechnung der Joule'schen Wärme der elektrische Widerstand nicht als w_q einzusetzen ist, sondern als $\bar{w}_q = w_q - a^2 / w_s$, wie überall, wo neben der Leitung die Mitführung besteht (vergl. Anm. p. 769).

Endlich zeigt sich, dass der Thomsons effect bedingt ist durch die örtliche Veränderung der Grösse a / w_s ; nun ist nach (29) a eine lineare homogene Function von ϑ und q , schreiben wir zur Abkürzung:

$$(34) \quad a = \alpha_q \cdot q + \alpha_\vartheta \vartheta;$$

ferner ist nach (27) $w_s = \gamma_{q,s} \cdot q$, demnach

$$(35) \quad \frac{a}{w_s} = \frac{\alpha_q}{\gamma_{q,s}} + \frac{\alpha_\vartheta \vartheta}{\gamma_{q,s} q}$$

veränderlich, weil ϑ und q mit x sich ändern. Bedenkt man aber, dass es sich hier handelt um Aenderung des Potentiales (ebenso wie der Temperatur), gerechnet in *absoluter* Zählung, und dass der Wert des normalen Potentiales, des Erdpotentiales, in dieser Zählung vermutlich von der Grössenordnung 10⁹ Volt ist, so erkennt man, dass die Aenderungen von q im Metall viel geringeren Einfluss auf a / w_s ausüben, als die von ϑ . Wir erhalten also mit grosser Annäherung die *Thomsonwärme* dargestellt durch:

$$-i \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{a}{w_s} \right) \frac{d \vartheta}{d x} = -i \vartheta \frac{\alpha_\vartheta}{\gamma_{q,s} q} \frac{d \vartheta}{d x},$$

d. h. der Coefficient des Thomsons effectes, den man ja $\tau i(d\vartheta/dx)$ zu schreiben pflegt, die sog. specifische Wärme der Elektricität τ (bei Thomson mit σ bezeichnet) berechnet sich zu

$$(36) \quad \tau = - \frac{\alpha_\vartheta}{\gamma_{q,s} q} \cdot \vartheta,$$

er erscheint also *proportional dem Wert der absoluten Temperatur* an der betreffenden Stelle des Metalles. Das Vorzeichen bleibt dabei unbestimmt, weil dies von den Constanten ϱ der Zustandsgleichungen, also auch von α_ϱ gilt.

Diese Schlussfolgerung aus unserem Ansatz stimmt bekanntlich mit den Ergebnissen der Erfahrung gut überein. Die von Tait¹⁾ auf Grund der später zu besprechenden Beziehungen des Thomsons effectes zu der thermoelektrischen Kraft vermutete Proportionalität des Thomsons effectes mit der absoluten Temperatur besteht nach Battelli's Messungen²⁾ wirklich angenähert, etwa im selben Sinne, wie die Proportionalität des elektrischen Widerstandes mit der absoluten Temperatur. Thatsächlich entspringen bei unserer Herleitung beide Beziehungen aus derselben Annahme (26), durch die wir die Widerstände w_q und w_s unabhängig machen von der *zugehörigen* Intensität.

Wir haben hier eine streng lineare Bewegung der Wärme wie der Elektricität angenommen, bei der experimentellen Messung des Thomsons effectes muss man aber noch die *seitliche* Abgabe von Wärme, allgemeiner gesagt: Energie, durch Leitung und Strahlung berücksichtigen. Wird diese, auf die Zeit- und Längeneinheit berechnet, mit H bezeichnet, so nimmt also die Bedingung des stationären Zustandes die Form an:

$$(37) \quad \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{d \vartheta}{dx} \right) + \tau i \frac{d \vartheta}{dx} + \bar{w}_q i^2 - H = 0.$$

An diese knüpft nun die specielle Berechnung der Messmethoden an, bei denen entweder der Unterschied beobachtet wird, der sich im stationären Wert der Temperatur an einer bestimmten Stelle bei Stromumkehr zeigt, oder aber der hierbei sich ergebende Unterschied in der Wärmeabgabe H nach aussen.³⁾

Das allgemeinere Problem der stationären Temperatur- und Potentialverteilung in einem elektrisch geheizten Leiter

1) P. G. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. 7. p. 308. 1870/71.

2) A. Battelli, Atti d. R. Acc. di Torino 22. p. 48. 369. 1886; Rend. d. R. Acc. dei Lincei (4) 3. p. 105. 212. 1887.

3) Eine kritische Besprechung der verschiedenen Methoden gibt nach H. F. Weber's Ausführungen die Inaugural-Dissertation von A. Petersson, Ueber Messungen des Thomsons effectes, Zürich 1895.

ist ja neuerdings mehrfach behandelt worden, seit F. Kohlrausch¹⁾ darauf eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit gegründet hat. Auf die Rechnungen von Voigt²⁾ komme ich später noch bei einem Vergleich seiner Theorie mit der meinigen zurück, will hier nur noch kurz auf den Fall eingehen, dass man den Thomsons effect vernachlässigt, wie das ursprünglich Kohlrausch that.

Wir hätten dann also $a = 0$ zu setzen und würden einfach haben:

$$i = -\frac{1}{w_q} \frac{d\varphi}{dx}, \quad \sigma = -\frac{1}{w_s} \frac{d\vartheta}{dx};$$

die Energiegleichung liefert:

$$\vartheta \sigma + \varphi i = \text{const.},$$

also, da auch i constant gegen x :

$$\frac{\vartheta \sigma}{i} = c - \varphi$$

oder weiter:

$$\frac{\frac{\vartheta}{w_s} \frac{d\vartheta}{dx}}{\frac{1}{w_q} \frac{d\varphi}{dx}} = c - \varphi,$$

wenn man die Leitfähigkeiten $\lambda = \vartheta/w_s$ und $\kappa = 1/w_q$ einführt:

$$\frac{\lambda}{\kappa} \frac{d\vartheta}{d\varphi} = c - \varphi,$$

mithin, wenn λ ebenso wie κ als nur mit ϑ veränderlich angesehen wird:

$$\int \frac{\lambda}{\kappa} d\vartheta = c\varphi - \frac{\varphi^2}{2} + c',$$

eine sehr einfache Herleitung dieser von Kohlrausch gegebenen und benutzten Formel.

Die thermoelektromotorische Kraft.

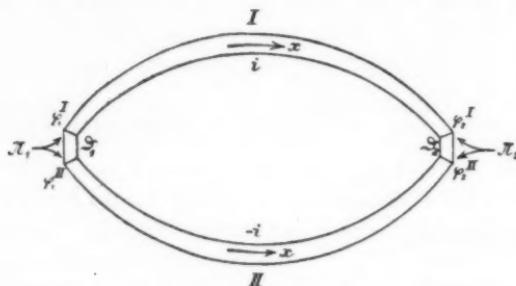
Wir kommen nun zur eigentlichen Thermoelektricität, wo es sich um die Vereinigung mehrerer chemisch verschiedener

1) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 711. 1899; Ann. d. Phys. (4) 1. p. 132. 1900.

2) W. Voigt, Gött. Nachr. p. 228. 1899.

Metalle handelt, berechnen zunächst die elektromotorische Kraft eines stationären Thermostromes.

Der Thermokreis sei gebildet aus zwei verschiedenen Metallen in Stab- oder Drahtform, d. h. nur linear durchströmt; an



ihren beiden Enden sind sie miteinander verbunden, und diese „Lötstellen“ befinden sich dauernd auf den Temperaturen ϑ_1 bzw. ϑ_2 ; die Verbindung denken wir uns hergestellt durch metallische Querstücke irgend welcher Art, die in ihrer ganzen Ausdehnung sich auf der betreffenden Temperatur befinden und beliebig kurz angenommen werden mögen, damit ihr elektrischer Widerstand vernachlässigt werden kann; sie dienen auch dazu, den Ein- und Austritt von Wärmeströmen an den Enden der beiden Metalle zu vermitteln. In beiden Metallen rechnen wir die $+x$ -Richtung von der niedrigeren Temperatur ϑ_1 zur höheren ϑ_2 , sodass durchweg $(d\vartheta/dx) > 0$; dasjenige Metall, in dem der elektrische Strom i in der Richtung wachsender x verläuft, bezeichnen wir als I; dementsprechend ist dann für das andere, II, die Stromstärke als $-i$ einzusetzen.¹⁾

Zur Berechnung dient uns die 2. Gleichung (31), die wir schreiben können:

$$(38) \quad \left(w_q - \frac{a^2}{w_s} \right) i = - \frac{d\varphi}{dx} - \frac{a}{w_s} \frac{d\vartheta}{dx}.$$

Wenn wir sie über die ganze Länge eines Metalles integrieren, tritt links dessen elektrischer Gesamtwiderstand auf, den wir zur Abkürzung mit w bezeichnen wollen:

$$w = \int \left(w_q - \frac{a^2}{w_s} \right) dx.$$

1) Es ist dann II im Vergleich zu I das „thermoelektrisch positive“.

Unter Anwendung der eben festgesetzten Bezeichnungen erhalten wir also für die beiden Teile des Thermokreises die Formeln:

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} w^I i = -(\varphi_2^I - \varphi_1^I) - \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left(\frac{a}{w_e} \right)^I d\vartheta, \\ -w^{II} i = -(\varphi_2^{II} - \varphi_1^{II}) - \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left(\frac{a}{w_e} \right)^{II} d\vartheta. \end{array} \right.$$

Subtraction der zweiten von der ersten Gleichung liefert:

$$(40) \quad (w^I + w^{II}) i = +(\varphi_2^{II} - \varphi_1^{II}) - (\varphi_2^I - \varphi_1^I) + \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left\{ \left(\frac{a}{w_e} \right)^{II} - \left(\frac{a}{w_e} \right)^I \right\} d\vartheta.$$

Wir erhalten also für die *elektromotorische Kraft des Thermostromes* den Wert (etwas anders geordnet):

$$(41) \quad \Theta = (\varphi^{II} - \varphi^I)_2 - (\varphi^{II} - \varphi^I)_1 + \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left\{ \left(\frac{a}{w_e} \right)^{II} - \left(\frac{a}{w_e} \right)^I \right\} d\vartheta.$$

Wir lassen, indem wir so schreiben, die Möglichkeit offen, dass an den beiden Lötstellen *Sprünge des elektrischen Potentiales* bestehen: $\varphi^{II} - \varphi^I$, und für unsere ganze Entwicklung ist es nun von wesentlicher Bedeutung, ob diese Potentialsprünge an den beiden Lötstellen verschiedener Temperatur von verschiedener Grösse sind.

Um ganz klar zu sein, wollen wir es ausdrücklich als *Hypothese* bezeichnen, wenn wir annehmen, dass solche Verschiedenheit nicht besteht, dass also $(\varphi^{II} - \varphi^I)_2 = (\varphi^{II} - \varphi^I)_1$. Wir werden im Folgenden sehen, dass wir dann zu Folgerungen kommen, die *im allgemeinen* als von der Erfahrung bestätigt angesehen werden.

Die elektromotorische Kraft des Thermostromes wird bei dieser Annahme dargestellt durch:

$$(42) \quad \Theta = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \left\{ \left(\frac{a}{w_e} \right)^{II} - \left(\frac{a}{w_e} \right)^I \right\} d\vartheta.$$

Nach früherem ist nun der Coefficient des Thomsons effectes, wenn wir davon absehen, dass a/w_s auch wegen φ veränderlich ist, gegeben durch:

$$\tau = - \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\frac{a}{w_s} \right);$$

wir erhalten also, wenn τ^u und τ^l diese Grösse, berechnet für die beiden Metalle bei derselben Temperatur ϑ bedeuten:

$$(43) \quad \tau^u - \tau^l = - \vartheta \frac{d^2 \Theta}{d \vartheta^2};$$

wir finden so auch auf unserem Wege diese bekannte Thomson'sche Relation, deren strenge quantitative Prüfung bisher freilich noch durch die Unsicherheit der gemessenen Grössen recht erschwert wird.¹⁾

Die Berechnung der elektromotorischen Kraft können wir auf Grund von (42) weiterführen, da die Grösse a/w_s in ihrer Abhängigkeit von ϑ uns ja bekannt ist²⁾, denn es gilt nach früherem:

$$(35) \quad \frac{a}{w_s} = \frac{\alpha_\varphi}{\gamma_{\varphi,s}} + \frac{\alpha_\vartheta}{\gamma_{\varphi,s} \cdot \varphi} \vartheta,$$

oder abgekürzt

$$(44) \quad \frac{a}{w_s} = \alpha + \beta \cdot \vartheta,$$

wo α und β Constanten des betreffenden Metalles. Danach ergiebt sich:

$$(45) \quad \Theta = (\alpha^u - \alpha^l)(\vartheta_2 - \vartheta_1) + \frac{1}{2}(\beta^u - \beta^l)(\vartheta_2^2 - \vartheta_1^2),$$

d. h. die elektromotorische Kraft des Thermostromes als parabolische Function der Lötstellentemperaturen, was ja mit den Ergebnissen der Erfahrung innerhalb ziemlich weiter Grenzen übereinstimmt.

Der Peltiereffect.

Während wir bisher den elektrischen Strom, der im Thermokreis fliesst, besprochen haben, wenden wir uns nun zur Bemerkung des Wärmestromes, des thermischen Energiestromes, für den sich auf Grund der 1. Gleichung (30) ergiebt:

$$(46) \quad \vartheta \sigma = - \frac{\vartheta}{w_s} \frac{d \vartheta}{dx} + \frac{a}{w_s} \vartheta i.$$

Wir suchen seinen Wert speciell für die Enden der beiden Metalle, die beiden Lötstellen. An der kälteren Löt-

1) Vgl. E. Riecke, Experimentalphysik 2. p. 325. 1896.

2) φ gilt darin wieder als constant.

stelle ϑ_1 , von der aus die wachsenden x gerechnet werden, hat der eintretende Wärmestrom für beide Metalle den Wert ($\vartheta/w_s = \lambda$ gesetzt):

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\vartheta \sigma)_1^I = - \left(\lambda \frac{d \vartheta}{d x} \right)_1^I + \left(\frac{a}{w_s} \right)_1^I \vartheta_1 i, \\ (\vartheta \sigma)_1^{II} = - \left(\lambda \frac{d \vartheta}{d x} \right)_1^{II} - \left(\frac{a}{w_s} \right)_1^{II} \vartheta_1 i; \end{array} \right.$$

hier bedeutet der erste Teil die infolge blosser Wärmeleitung in das Metall eintretende (bez. hier austretende) Wärmemenge, während der zweite den an das Vorhandensein des Stromes gebundenen, von seiner Stärke abhängigen, mit ihm umkehrbaren, den eigentlichen Gegenstand der Messungen bildenden Teil des Wärmeaustausches der Lötstellen mit der Umgebung darstellt. Für diesen letzteren ergibt sich also der Gesamtwert:

$$(48a) \quad \Pi_1 = - \left\{ \left(\frac{a}{w_s} \right)^{II} - \left(\frac{a}{w_s} \right)^I \right\}_1 \vartheta_1 i.$$

Für die wärmere Lötstelle ϑ_2 , wo die eintretende Wärme den wachsenden x entgegenfliesst, berechnet sich in gleicher Weise:

$$(48b) \quad \Pi_2 = + \left\{ \left(\frac{a}{w_s} \right)^{II} - \left(\frac{a}{w_s} \right)^I \right\}_2 \vartheta_2 i.$$

Ein Vergleich mit (42) ergibt also für die an der wärmeren Lötstelle vom Thermostrom aufgenommene bez. die an der kälteren abgegebene Wärmemenge

$$(49) \quad \Pi = i \vartheta_n \left(\frac{d \Theta}{d \vartheta} \right)_{\vartheta_n},$$

wo

$$n = 2 \text{ bez. } 1;$$

wir finden die bekannte Thomson-Clausius'sche Relation. Man überzeugt sich leicht, dass für deren Herleitung wesentlich nötig ist unsere Annahme über die Mitführungsfactoren: $a_q = a_s$. Denn ursprünglich tritt im Ausdruck für Π auf das a_q (vgl. 1. Gleichung (20)), in dem für Θ aber a_s (vgl. 2. Gleichung (24)). Es bestätigt sich dadurch, was wir oben erwähnten (p. 772), dass uns die Einführung dieser Annahme in die Strömungs-gleichungen dient an Stelle der hypothetischen Erweiterung des zweiten Hauptsatzes.

Aus den Formeln (48) ergiebt sich allgemein für diejenige Wärme, die *entwickelt* wird da, wo der Strom i vom Metall I zum Metall II fliesst, für die „Peltierwärme“, der Ausdruck:

$$-i \vartheta \left\{ \left(\frac{a}{w_s} \right)^{II} - \left(\frac{a}{w_s} \right)^I \right\}.$$

Für die in einem der Metalle entwickelte Thomsonwärme fanden wir oben in Gleichung (33):

$$-i \vartheta \frac{d}{dx} \left(\frac{a}{w_s} \right).$$

Wir erkennen daran die *vollkommene Analogie*: maasgebend für diese „Wärmeentwickelungen“ ist in jedem Fall die örtliche Zunahme der Grösse a/w_s in Richtung des Stromes.

Führen wir noch a/w_s , als Function von ϑ dargestellt, durch (44) ein, so finden wir für die auf den Strom 1 berechnete Peltierwärme:

$$(50) \quad P = -(\alpha^{II} - \alpha^I) \vartheta - (\beta^{II} - \beta^I) \vartheta^2,$$

eine Formel, die namentlich durch die Messungen von Battelli¹⁾ ihre Bestätigung gefunden hat.

Vergleich mit den früheren Theorien.

Wollen wir nun einen kurzen Vergleich anstellen zwischen der hier entwickelten Theorie der Thermoelektricität und den bisher schon vorliegenden, so werden wir insbesondere die Gruppe der „Mitführungstheorien“ ins Auge fassen, denn als zu diesen gehörig kennzeichnet sich unsere Theorie unmittelbar.

Das Verhältnis der älteren thermodynamischen Contactpotentialtheorien von Clausius, Thomson, Budde speciell zur Kohlrausch'schen Mitführungstheorie ist seinerzeit schon von Budde²⁾ näher beleuchtet worden, der da zeigte, wie diese auf den ersten Blick so verschiedenartigen Anschauungen in ihren wesentlichen Folgerungen übereinstimmen. Zur einfachen Darstellung der Contactpotentialtheorie benutzt Budde eine Grösse α (oder für ein anderes Metall β und dergleichen), die vollkommen die Stelle der von uns benutzten Grösse a/w_s vertritt, wie man direct an den für die Peltier- und Thomson-

1) A. Battelli, Rend. d. Acad. d. Lincei (4a) 5. p. 681. 1889.
Deutsch in: Physik. Revue 2. p. 546 u. 718. 1892.

2) E. Budde, Wied. Ann. 21. p. 277. 1884; 25. p. 564. 1885.

wärme gegebenen Ausdrücken (Gleichung (13) und (14) bei Budde) erkennt.¹⁾

Die Annahmen, die der Kohlrausch'schen Theorie zu Grunde liegen, schreiben sich in unserer Bezeichnungsweise folgendermaßen (s. oben p. 768): Mitführung eines elektrischen Stromes durch einen Strom thermischer Energie (Wärmestrom):

$$i = \frac{a}{\vartheta w_s} \cdot \vartheta \sigma,$$

Mitführung eines Wärmestromes durch einen elektrischen:

$$\vartheta \sigma = \frac{a \vartheta}{w_s} \cdot i;$$

man sieht dann leicht, dass die von Kohlrausch mit ϑ bezeichnete Grösse (ebenso wie Budde's a) identisch ist mit unserem a/w_s , und ferner, dass Kohlrausch's C gleich der absoluten Temperatur gesetzt werden muss, wie das schon Budde hervorhob. Auch Riecke²⁾ formulirt in der Entwicklung seiner molecular-kinetischen Mitführungstheorie die notwendige Beziehung zwischen den beiden Factoren der gegenseitigen Mitführung von i und $\vartheta \sigma$ in der Weise, wie es unserem Ansatz entspricht. Voigt's thermodynamische Theorie kommt schliesslich gleichfalls darauf hinaus, dass man die thermoelektrischen Erscheinungen sehr einfach darstellen kann, wenn man von einer Mitführung redet. Unser a/w_s findet sich bei Voigt wieder in der Grösse $-d\vartheta/dT$. Die Gleichung, auf Grund deren er den stationären Zustand eines von Wärme und Elektricität durchflossenen Leiters behandelt³⁾, lautet in unserer Schreibweise:

$$-\frac{\vartheta}{w_s} \frac{d\vartheta}{dx} + i \left(\frac{a}{w_s} \vartheta + q \right) = \text{const.},$$

wie sie sich leicht aus der Energiegleichung und der einen Strömungsgleichung ergibt.

Mit den Mitführungstheorien in formaler Hinsicht verwandt ist die schon erwähnte Theorie von Carl Neumann, wenn sie auch von Haus aus auf anderen Grundlagen beruht. Während die Mitführungstheorien alle darin ihren Ausdruck finden,

1) a/w_s wäre also als Function von ϑ ins „thermoelektrische Diagramm“ einzutragen.

2) l. c. p. 380.

3) W. Voigt, Gött. Nachr. p. 228. 1899 (s. Gleichung (19), p. 234).

dass sowohl der elektrische als der Wärme- (bei uns zunächst der Entropie-) Strom als lineare, homogene Functionen des Potentialgefälles *und* des Temperaturgefälles dargestellt werden, formulirt Neumann den Ausdruck für den elektrischen Strom¹⁾ so, dass an Stelle des Temperaturgefälles das eines „isotropen Druckes“ P tritt, der seinerseits mit der absoluten Temperatur und der „Dichte δ des elektrischen Fluidums“ verknüpft ist durch eine dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz ganz analoge Formel. Danach hängt schliesslich die Grösse der elektromotorischen Kraft des Thermokreises davon ab, wie jene Dichte δ sich ändert von einem Metall zum andern und innerhalb eines solchen mit der Temperatur. Vergleicht man Neumann's Endformel mit der unsrigen, so erkennt man leicht, dass an Stelle unseres a/w_s dort die Grösse steht:

$$\Re \cdot \log \frac{1}{\delta},$$

wo \Re eine unbekannte, universelle Constante. Auf Grund der Annahme, dass die Aenderung von δ mit der Temperatur proportional ist der der materiellen Dichte des betreffenden Metalles, ergiebt sich, dass die von uns in (44) und (45) mit β bezeichnete Constante proportional dem thermischen Ausdehnungscoefficienten ist. Daraus folgt weiter, dass wenn von zwei Metallen das in der Nähe von 0° C. im Vergleich zum anderen elektropositive den *kleineren* Ausdehnungscoefficienten hat, dann der „neutrale Temperaturpunkt“ der Combination über 0° liegen muss, eine Folgerung, die Neumann in 28 von 31 untersuchten Fällen bestätigt fand.

Von der Liebenow'schen Theorie, deren Kritik durch Voigt²⁾ wir schon erwähnten, bleibt, da ihre Schlussweise so sehr anfechtbar, nur ihr Endresultat bestehen, das ja in einzelnen Fällen mit der Erfahrung übereinstimmt: danach wäre unser a/w_s gleich der positiven *oder* negativen Quadratwurzel aus dem thermischen Leitvermögen dividirt durch das elektrische und die absolute Temperatur.

Nach Bucherer's Theorie endlich hätte diese Grösse die Bedeutung:

$$\frac{R}{n} \left(1 - \vartheta \frac{d \log p}{d \vartheta} \right),$$

1) Die thermischen Erscheinungen behandelt er nicht.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 69. p. 706. 1899.

wo R die universelle Gaskonstante, n die Anzahl der in einem Grammmolekül enthaltenen „elektrothermischen Aequivalente“ des Metalles, endlich p dessen Dampfspannung bei der Temperatur ϑ .

Vergleichen wir nun das *Ergebnis* unserer Entwickelungen mit dem der sonstigen Theorien, so finden wir: Gegenüber den Theorien, die — mögen sie nun Contactpotentiale oder Mitführung annehmen — nur den Zusammenhang der verschiedenen thermoelektrischen Grössen untereinander behandeln, hat die unsrige den Vorteil, dass sie über die Abhängigkeit dieser Grössen von der Temperatur ohne ad hoc eingeführte Annahmen bestimmte Aussagen macht, die von der Erfahrung bestätigt werden. [Gleichungen (36), (45), (50).] Die maassgebende Grösse a/w_s tritt eben als *bekannte* Function von ϑ auf. Eine *Berechnung* der thermoelektrischen Grössen aus anderweit bekannten *liefert sie aber freilich bisher nicht*. In dieser Beziehung ist das Problem zurückgeführt auf die Frage, ob und wie sich etwa a durch w_s (bez. das thermische Leitvermögen) und andere bekannte Eigenschaften des betreffenden Stoffes ausdrücken lässt. Erinnert man sich der durch Gleichung (29) gegebenen Bedeutung von a , so erkennt man, dass es sich im wesentlichen darum handelt: Stehen in den Zustandsgleichungen, die wir durch Einführung von (26) schreiben können:

$$(51) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_\vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial s}{\partial t} - c_\vartheta r_{qs} \frac{\partial q}{\partial t} - \gamma_{qs} c_\vartheta r_{qs} \sigma^2 \\ \quad - \varrho_\vartheta \sigma i + \gamma_{\vartheta,q} i^2, \\ c_\varphi \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial t} - c_\varphi r_{qs} \frac{\partial s}{\partial t} - \gamma_{\vartheta,q} c_\varphi r_{qs} i^2 \\ \quad - \varrho_\varphi \sigma i + \gamma_{\varphi,s} \sigma^2, \end{array} \right.$$

die Constanten ϱ in einer principiell gegebenen Beziehung zu den übrigen Constanten? Von diesen dürften am ersten die γ in Betracht kommen; dann würde wohl a/w_s sich durch die Leitvermögen ausdrücken, ähnlich vielleicht der Liebenow'schen Relation. Der erstrebenswerte Fortschritt ist also gerade von einer *Vereinfachung* unserer Grundlagen zu erwarten.

Die Wärmeleitung.

Wir kommen nun zur Besprechung einer Frage, die uns oben gelegentlich entgegentrat, deren nähere Erörterung wir aber verschoben. Wir fanden, als wir die Energiegleichung für den stationären Zustand eines von Wärme und Elektricität durchströmten Leiters aufstellten (p. 772), dass die Stelle des sogenannten thermischen Leitvermögens λ in unserer Entwicklung eingenommen wurde von der Grösse ϑ/w_s . Benutzen wir den für w_s gegebenen Ausdruck (27), so hätten wir also:

$$\lambda = \frac{\vartheta}{\gamma_{q,s} \cdot \varphi},$$

d. h. es müsste das thermische Leitvermögen eines Metalles proportional der absoluten Temperatur sein. Das trifft nun bekanntlich keineswegs zu. Der Temperaturcoefficient des Leitvermögens¹⁾ ist wesentlich geringer als 0,00367, für die verschiedenen Metalle verschieden, sogar dem Vorzeichen nach, übrigens keineswegs allzu sicher bisher bestimmt.

Wie dieser Widerspruch zu beseitigen ist, das kann man leicht finden an der Hand meiner früheren Ausführungen. Wir setzen, wenn wir die Zustandsgleichungen in der von uns gegebenen Form benutzen, voraus, dass der Zustand des betrachteten Metalles jederzeit durch die von uns eingeführten Variablen vollkommen bestimmt sei (und durch die Art und Weise, wie wir diese miteinander verknüpft haben). Ist das nicht der Fall, so müssen wir gewärtig sein, gelegentlich auf mehr oder weniger merkliche Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung zu stossen. Wenn wir nun, wie hier geschehen, einem Metall nur thermische und elektrische Eigenschaften zuschreiben, so genügt das offenbar nicht.

Wir müssen neben diesen beiden Zustandsseiten sicherlich mindestens noch eine, dritte, berücksichtigen, die der *Cohäsion* des Metalles, und zwar müssen wir für sie, wie für jede andere, *zwei* Zustandsvariable einführen, eine Cohäsionsintensität und eine Cohäsionsquantität. Bei meiner Behandlung der Gesetze der Widerstandsgrössen und der specifischen Wärmen²⁾ habe ich das früher schon gethan, habe gezeigt, wie wir die neue

1) Vgl. z. B. die neuesten Messungen von W. Jäger u. H. Diessels-horst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaft. zu Berlin p. 719. 1899.

2) O. Wiedeburg, Wied. Ann. 62. p. 652. 1897; 64. p. 519. 1898.

Intensitätsvariable als ein Maass des veränderlichen „Härtegrades“ des Metalles ansehen können, indem dann unsere so erweiterten Zustandsgleichungen gewisse Erfahrungen über die Härte wiedergeben. Das Nähere anlangend kann ich auf meine damaligen Darlegungen verweisen.

Für jetzt möchte ich davon absehen, das Problem der Thermoelektricität in seiner durch Berücksichtigung der Cohäsion erweiterten Form zu behandeln, mich vielmehr damit begnügen, zu zeigen, welchen Einfluss die Cohäsion auch schon auf die Erscheinungen der „blossen Wärmeleitung“ ausübt, wo also von elektrischen Strömen keine Rede ist.

Wenn ein Teil eines von Wärme durchströmten Metalles eben infolge der Wärmeleitung seine Temperatur ändert, so ist damit sicherlich auch eine Änderung seines Cohäsionszustandes verbunden — vom moleculartheoretischen Standpunkt aus wird man sagen: eine Änderung der Molecularkräfte, eine Lockerung oder Festigung des Verbandes der Moleküle untereinander. Mit einer örtlichen Verschiedenheit der Temperatur wird im allgemeinen eine örtliche Verschiedenheit des Härtegrades Hand in Hand gehen. Wir nehmen weiter, ganz analog wie bei den anderen Zustandsseiten, an, dass eine Differenz des Härtegrades in benachbarten Volumenelementen sich auszugleichen strebt, es wird ein Übergang der Cohäsionsquantität erfolgen, wir werden von einem *Cohäsionsstrom* reden können und von einem Widerstand des Metalles gegen einen solchen, der vielleicht sehr gross ist.

Den Zusammenhang, in dem die Änderungen der Cohäsion mit denen des thermischen Zustandes stehen, formuliren wir nun nach unseren allgemeinen Grundsätzen, genau in derselben Weise, wie wir es oben für die thermisch-elektrischen Vorgänge gethan haben. Wir ersetzen also in den Zustandsgleichungen (9) die Variablen φ , q , i durch den Härtegrad J , die Cohäsionsquantität, berechnet für die Volumeneinheit m , und den Cohäsionsstrom μ , ebenso die Constanten durch die entsprechenden neuen, und schliessen im übrigen, wie damals.

Die Gleichung, die uns hier nun besonders interessirt, ist die Energiegleichung:

$$(52) \quad \frac{\partial e}{\partial t} = - \frac{\partial (\partial \sigma + J\mu)}{\partial x};$$

für die beiden Ströme gelten, analog zu (31), die Gleichungen:

$$(53) \quad \begin{cases} (w_m w_s - b^2) \sigma = - w_m \frac{\partial \vartheta}{\partial x} - b \frac{\partial J}{\partial x}, \\ (w_m w_s - b^2) \mu = - w_s \frac{\partial J}{\partial x} - b \frac{\partial \vartheta}{\partial x}; \end{cases}$$

wenn wir also $\partial \sigma + J \mu = \varepsilon$ setzen, so ist:

$$(54) \quad \varepsilon = - \frac{(w_m \vartheta + b J) \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + (w_s J + b \vartheta) \frac{\partial J}{\partial x}}{w_s w_m - b^2}.$$

Die Energiegleichung, die die betrachteten Vorgänge unter dem allgemeinsten Gesichtspunkt beschreibt, würde dann lauten:

$$(55) \quad \frac{\partial e}{\partial t} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x};$$

in praxi beschreiben wir aber solche Vorgänge der sog. *blossen Wärmeleitung*, indem wir nach Fourier die Gleichung ansetzen:

$$(56) \quad c \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right),$$

wo c die „specifische Wärme der Volumeneinheit“ und λ das „thermische Leitvermögen“; wir berücksichtigen eben nur die zeitliche und örtliche Änderung der *einen* Variablen, der Temperatur. Ich habe früher schon näher ausgeführt, wie überhaupt die Definition der specifischen Wärme c eines Körpers der Gleichung entspricht

$$dE = Cd\vartheta,$$

indem wir aus dem zeitlichen Differential der Gesamtenergie E bei solchen Vorgängen eines „blossen Wärmeüberganges“ das der Temperatur ϑ herausheben, weil $d\vartheta$ die beobachtete Grösse ist. Ganz analog kommt die Gestaltung der *rechten* Seite von Gleichung (56) zu stande; auch hier handelt es sich eigentlich nicht um eine rein thermische Grösse, den Wärmestrom, sondern um den Gesamtenergiestrom, wir betrachten aber für diesen das Temperaturgefälle als die wesentliche treibende Ursache und stellen ihn als diesem proportional dar, zwingen dem betrachteten Vorgang bei seiner Berechnung eine Form der Differentialgleichung auf, die wir auf Grund einer *einseitigen* Anschaugung für die richtige halten. So ist denn nach unserer *allgemeineren* Auffassung die Definition der als thermisches Leitvermögen gemessenen Grösse gegeben durch:

$$\varepsilon = - \lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x},$$

d. h. es hat das Leitvermögen, durch die in den Strömungsgleichungen (53) vorkommenden Grössen ausgedrückt, die Bedeutung:¹⁾

$$(57) \quad \lambda = \frac{w_m \vartheta + b J + (w_s J + b \vartheta) n}{w_s w_m - b^2},$$

wo

$$n = \frac{\partial J}{\partial x} / \frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

das Verhältnis der beiden gleichzeitig am selben Orte bestehenden Gefälle.

Nun ändern sich alle diese Grössen — einzig w_s ausgenommen — mit ϑ ; die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur ist also eine ziemlich complicirte und würde erst dann näher zu überblicken sein, wenn man über das quantitative Verhältnis der einzelnen Grössen zu einander bestimmtes wüsste. Dazu gehört natürlich, dass der von mir in dieser Weise gemachte Versuch, die Cohäsionseigenschaften nach dem Schema der Energetik zu formuliren und in Rechnung zu ziehen, weiter durchgeführt und insbesonde die charakteristische Variable J der *Messung* in wohldefinirtem Maasse zugänglich gemacht wird. Vermutlich tritt hier der Mitführungsfactor b im Vergleich zu den Widerstandsgrössen mehr hervor, als dies mit dem Factor a auf thermisch-elektrischem Gebiete der Fall ist.

Noch auf einen Punkt möchte ich hinweisen: Nach unserer Auffassung hat an die Stelle des „Wärmestromes“, von dem man bei Herleitung der Fourier'schen Differentialgleichung redet, der Gesamtenergiestrom zu treten. Nun habe ich oben schon hervorgehoben, dass in unseren Ausgangsgleichungen ebenso wie die Inductions-, so auch die *Strahlungsvorgänge* nicht berücksichtigt sind; es wird auch durch letztere — nach anderen Gesetzen als bei der Leitung — Energie fortgepflanzt von Ort zu Ort, die durch ihre Absorption den Zustand der durchwanderten Raumteile, insbesondere auch die örtliche Temperaturverteilung in dem betrachteten Körper, beeinflusst. Dann müssen wir schliessen, dass auch diese Vorgänge durch

1) Meine früheren Bemerkungen (Wied. Ann. 62. p. 652. 1897) über das Wärmeleitvermögen sind nach dem hier Ausgeführten zu berichtigen; die vollkommene Analogie in der Definition der specifischen Wärme und des Wärmeleitvermögens war von mir damals noch nicht bemerkt.

ihre charakteristischen Constanten von Einfluss sind auf die Bedeutung und Grösse des Begriffes, den wir als Mittel zur kurzen Darstellung solcher Erscheinungen unter dem Namen Wärmeleitvermögen benutzen.

Berücksichtigt man alle diese Punkte, die die Bedeutung des thermischen Leitvermögens als eine so complicirte erscheinen lassen, so wird man sich nicht wundern, dass die so einfache Gesetzmässigkeit, die von Wiedemann und Franz hinsichtlich des Verhältnisses von thermischem und elektrischem Leitvermögen aufgestellt wurde, sich nicht in aller Strenge halten lässt. Von einer *Constanz dieses Verhältnisses* auch nur für alle reinen Metalle ist jedenfalls keine Rede.¹⁾ Eigentlich sind auch diese beiden Leitvermögen gar nicht direct miteinander vergleichbar, denn während das thermische sich darstellt als Quotient einer *Energiegrösse* (pro Zeit- und Flächeneinheit), dividirt durch ein Intensitätsgefälle, erscheint das elektrische als eine *Quantitätsgrösse*, dividirt durch ein solches Gefälle. Indes ein bestimmtes und jedenfalls wichtiges Gesetz wird durch die annähernde Proportionalität der beiden Leitvermögen unzweifelhaft *angedeutet*.²⁾ Es dürfte eine Beziehung zwischen zwei (oder mehreren) in diesen Grössen enthaltenen *Constanten* sein; vermutlich stehen, wie ich früher schon bemerkte, die beiden Constanten $\gamma_{\theta, q}$ und $\gamma_{q, \theta}$, die für die nicht-umkehrbaren Wechselwirkungen der beiden Zustandsseiten maassgebend sind, in einem von der Natur des Metalles unabhängigen Verhältnis.

Es wird die nächste Aufgabe sein, die Erscheinungen der Thermoelektricität allgemeiner, mit Rücksicht auf die Cohäsions-eigenschaften der Metalle, nach den von uns hier aufgestellten und befolgten Grundsätzen zu behandeln.

Bekannt ist ja, welch' wesentlichen Einfluss diese Eigenschaften auf die thermoelektrischen Erscheinungen haben; erst nach ihrer Einbeziehung in die Theorie wird man hoffen können, ein Bild der Thermoelektricität zu gewinnen, das

1) Vergl. die neuen Bestimmungen von W. Jäger u. H. Diesselhorst, I. e.

2) Vergl. dazu den von mir nachgewiesenen Parallelismus zwischen elektrischem Widerstand und *Strahlungsvermögen* bei reinen Metallen, Wied. Ann. 66. p. 92. 1898.

einen *genaueren* Vergleich mit dem Inhalt unserer Erfahrung verträgt. Die von uns im Vorstehenden als Folgerungen erhaltenen einfachen Gesetze werden dann natürlich gewisse Abänderungen erfahren, wie sie denn auch mit der Erfahrung nur *angenähert* übereinstimmen.

Zusammenfassung.

Es wurde die früher gegebene Darstellung nicht-umkehrbarer Vorgänge verallgemeinert, derart, dass sie auf einen physikalisch *inhomogenen* Körper Anwendung finden kann, z. B. auf ein Metall, das infolge örtlicher Temperatur- und Potentialunterschiede von Wärme und Elektricität durchströmt wird.

Zugleich wird die Theorie prinzipiell erweitert, sodass sie bei solchen Strömungen neben der eigentlichen Leitung die „Mitführung“ berücksichtigt.

Hinsichtlich dieser Mitführung wird eine quantitativ bestimmte Reciprocity formulirt in einer Gleichheit der beiden „Mitführungsvermögen“, eine Annahme, die für die Theorie diejenigen Dienste leistet, derentwegen man sonst den zweiten Hauptsatz in eigenartiger Weise benutzt.

Auf diesen Grundlagen ergibt sich der elektrische Widerstand und der Coefficient des Thomsoneffectes proportional zur absoluten Temperatur in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Für den Zusammenhang zwischen Thomsoneffect, Peltier-effect und thermoelektromotorischer Kraft ergeben sich die bekannten Relationen unter der Annahme, dass die Potential sprünge an den beiden Lötstellen von gleicher Grösse sind. (Standpunkt der *reinen* Mitführungstheorie.)

Endlich wird gezeigt, dass der Vorgang der sog. blosen Wärmeleitung nicht als rein thermischer anzusehen und zu formuliren ist, insofern mit Änderungen des thermischen auch solche des Cohäsionszustandes untrennbar verbunden sind; die Bedeutung der als Wärmeleitvermögen bezeichneten Grösse ist danach eine weniger einfache, wodurch sich auch die Schwierigkeit erklärt, strenge Gesetzmässigkeiten hinsichtlich dieser Grösse und ihres Verhältnisses zum elektrischen Leitvermögen aufzustellen.

Leipzig, 23. März 1900.

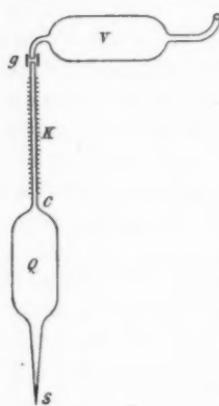
(Eingegangen 24. März 1900.)

12. **Bestimmung der Volumen-
änderung von Rubidium beim Schmelzen;
von Moritz Eckardt.**

Durch eine vom Verfasser aufgefundene Darstellungsmethode¹⁾ von Rubidium und Cäsium war derselbe in die Lage versetzt, mit grösseren Mengen dieser Stoffe eine Bestimmung der Volumenänderung dieser Elemente vorzunehmen.

Die hierbei angewendete Methode der Bestimmung schliesst sich der von M. Toepler²⁾ angewandten an.

Eine Hauptschwierigkeit des Arbeitens mit Rubidium ist seine leichte Oxydirbarkeit, und wurde aus diesem Grunde nach-



folgende Arbeitsmethode benutzt. Das verwendete Dilatometer nebst dem mit ihm durch Gummischlauch (*g*) verbundene Vorlagegefäß (*v*) ist aus beistehender Figur ersichtlich. Seine Handhabung geschah in folgender Weise. Zunächst wurde durch die offene feine Spalte (*s*) Paraffinöl (vom spec. Gewicht 0,872) bis zum Capillaransatze (*c*) eingesogen und hierauf das absolute Gewicht dieses completen Apparates bestimmt. Sodann wurde das zu verwendende Rubidium auf ca. 50° C. erwärmt und durch die Spitzenöffnung (*s*) in geschmolzenem Zustande in den Apparat bis zum Capillaransatze (*c*) eingesogen. Hierbei tritt das bisher in *Q* befindliche Paraffinöl quantitativ in die Vorlage (*v*). Die Spalte (*s*) der unteren Capillare wurde im Gebläse zugeschmolzen. Die Gewichtszunahme, welche das Dilatometer erlitt, ist offenbar gleich dem absoluten Gewichte des in den Apparat eingetretenen Rubidiums.

1) Vgl. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 22. p. 158. 1899.

2) Vgl. M. Toepler, Wied. Ann. 53. p. 343; dasselbst findet sich der Volumensprung beim Schmelzen angegeben zu 0,014; dieser mit nur 0,1 g Rb gefundene Wert ist, wie meine Bestimmungen zeigen, etwas zu klein.

Nach Entfernung des Vorlagegefäßes brachte ich das Dilatometer, um möglichst vollkommenen Wärmeausgleich zu erzielen, mitsamt dem Gefäße eines Thermometers in ein kleines Quecksilberbad und dieses wiederum in ein grösseres Paraffinbad. Durch zweckmässige Rührvorrichtung konnte die Temperatur des Gesamtbades möglichst gleichmässig gehalten werden.

Zur Bestimmung des Volumensprunges beim Schmelzen (in cm^3 pro Gramm) wurden die im Folgenden mitgeteilten Beobachtungsreihen ausgeführt.

Die angewendete Menge Rubidium betrug in beiden Fällen 5,4547 g (unter Berücksichtigung des Luftauftriebes bei der Wägung).

Die Schmelztemperatur bestimmte sich zu $37,80^\circ$.

Die Tabelle giebt den Stand des Paraffinméniscus in dem mit Teilung versehenen Steigrohre (K) in der Figur an; ein Teilstrich (mm) entsprach einem Volumen von $0,0227 \text{ cm}^3$.

I. Reihe		II. Reihe	
Temperatur	Rohrmeniscus	Temperatur	Rohrmeniscus
0°	14,20	18,5°	18,30
8,7	13,83	28,7	12,80
14,5	13,57	33,3	12,59
31,4	13,79	35,8	12,30
34,9	12,61	36,0	12,29
39,2	8,40	36,8	11,90
43,9	8,19	37,0	11,50
59,5	7,32	41,4	8,26
58,0	7,41	70,9	6,71
41,1	8,80	86,5	5,90
34,0	12,65	87,1	5,85
21,7	13,17	98,5	5,51
43,0	8,21	95,1	5,40
50,4	7,80	98,0	5,30
		100,0	5,20
			flüssig

Durch graphische Interpolation findet man ein Ansteigen des Meniscus beim Schmelzen um 39,8 Scalenteile. Hieraus berechnet sich die Volumenzunahme (K_1) zu

0,01657 cm^3 für 1 Gramm Rb.

Für Cäsium wurde die Volumenänderung in anderer Weise festgestellt. Der Vollständigkeit halber sei schon hier der (gelegentlich einer vom Verfasser mit Hrn. E. Graefe ausgeführten Untersuchung festgestellte) Wert für den Volumensprung mitgeteilt.

Es ergab sich K_A zu

0,01393 cm³ für 1 g Cs.

Festes Cäsium von Schmelztemperatur (spezifisches Gewicht = 1,886) dehnt sich demnach um 2,627 Proc. seines Volumens aus.

Es sei auch an dieser Stelle noch Hrn. Dr. M. Toepler für gütigen Rat und Unterstützung auf das Verbindlichste gedankt.

Dresden, Physikal. Institut der K. S. Techn. Hochschule,
im Februar 1900.

(Eingegangen 22. Februar 1900.)

lzen,

7eise
der
aus-
men-

Ge-
eines

r für
ankt.
chule,



Personalnotizen.

Doctor der Physik, der als Assistent zur Leitung des Practicums an einer Universität angestellt war, sucht eine Assistentenstelle (event. erst für das Wintersemester).

Publicationen und Empfehlungen stehen zu Dienst. (Unter Berlin W., Postamt 35 „Physiker“.)

Bücheranzeigen.

Verlag von Gustav Fischer in Jena.

Soben erschien:

Jenaer Glas und seine Verwendung in Wissenschaft und Technik.

Von Dr. H. Hovestadt.

Mit 29 Abbildungen im Text.

Preis: brosch. 9 M., geb. 10 M.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Zu Beginn des Sommersemesters sei wiederholt zur Anschaffung empfohlen:

LEHRBUCH DER EXPERIMENTALPHYSIK

von
E. von Lommel,
weil. Professor an der Universität München.

Sechste Auflage.

Durchgesehen von Prof. W. König.

574 Seiten. 8°, mit 430 Fig., Porträt und Spektraltafel. 1900.

Preis M. 6.40; geb. M. 7.20.

Elektrotechnische Zeitschrift: „Die Grundlehrnen der Physik werden ohne weitläufige mathematische Entwickelungen dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse entsprechend allgemein verständlich dargestellt. Es werden nur elementare mathematische Kenntnisse vorausgesetzt. Das Buch ist in seiner Art sehr vorzüglich und kann auch zum Selbststudium empfohlen werden.“

Zeitschrift f. d. Realschulwesen (Wien): „... wir müssen schon, was die Reichthaltigkeit betrifft, das vorliegende Lehrbuch den besten der Reichtägigen an die Seite stellen. Aber auch in Bezug auf die klare und übersichtliche Darstellung — selbst der schwierigsten Partien — entspricht es den strengsten Anforderungen.“

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

— Soeben erschienen: —

Aus Jac. Berzelius' · · · · und Gustav Magnus' · · · ·
Briefwechsel

in den Jahren 1828 bis 1847.

Herausgegeben

von

Edvard Hjelt.

gr. 8°. Geheftet 4 Mark.

Die von kundiger Hand getroffene Auswahl aus dem Briefwechsel des grossen schwedischen Forschers *Jac. Berzelius* und seines ehemaligen Schülers, des durch seine epochemachenden chemischen und physikalischen Forschungen nicht minder berühmten deutschen Gelehrten *Gustav Magnus*, ist der königlichen Akademie der Wissenschaften in Berlin zur Gedenkfeier ihres 200jähr. Bestehens gewidmet.

Die inhaltreichen Briefe dieser beiden im Leben durch aufrichtige und nie getrübte Freundschaft so eng verbunden gewesenen bedeutenden Männer haben ein aussergewöhnliches wissenschaftliches und biographisches Interesse und werden deshalb den beteiligten Kreisen als ein werthvoller Beitrag zur Geschichte der Naturwissenschaften in hohem Grade willkommen sein.

— Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. —

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

van Laar, J. J., Privatdozent a. d.
Univ. Amsterdam, **J. D. van der Waals.**
Ein Lebensabriß. 52 Seiten. 1900.

M 1.60.

Das Schriftchen dürfte alle Physiker, Physiko-Chemiker und Mathematiker interessieren, da eine Darstellung des Lebens und eine Würdigung der Verdienste J. D. van der Waals' noch nicht vorliegt.

Inclinatorium mit Nadelarretin.



G. Lorenz, Chemnitz

fertigt in vorzüglichster Ausführung

**physikalische Apparate
für höhere Lehranstalten.**

**Neue Apparate
für Hertz'sche und Marconi'sche
Versuche,
Lecher'sche Wellen, electr. Resonanz,
complete Projections-Apparate
mit
Auer-, Glüh- und Bogenlicht.**

**Neues illustrirtes
Preisverzeichniss kostenfrei.**

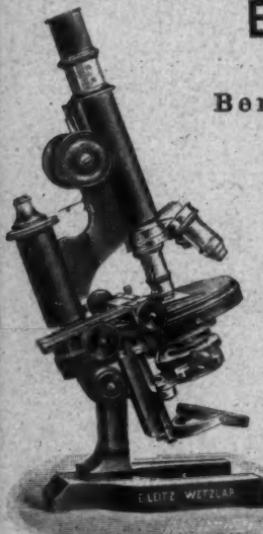
E. Leitz, Wetzlar,

Filialen:

Berlin N.W. und New York.

Vertretung in München:

Dr. A. Schwalm, Sonnenstr. 10.



Mikroskope

**Mikrotome, Lupen-Mikroskope,
mikrophotogr. Apparate.**

**Über 50 000 Leitz-Mikroskope
im Gebrauch.**

Projections-Apparate

**für Diapositiv-Endoskop- u.
Mikroskop-Projection.**

Kataloge in deutscher, engl. und franz. Sprache kostenfrei.

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

Specialität: Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.



Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämieter Wärme regulirung.

Patentiert in Deutschland, England, Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiert, zuletzt Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Fr., für beste Construction in Feinwaagen.

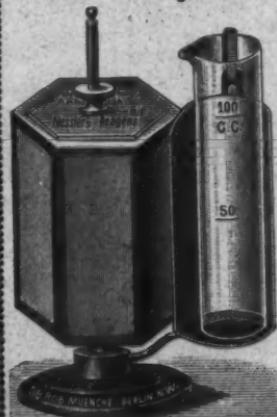
Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

Vertreter in allen Ländern.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. BERLIN NW. Luisenstr. 58.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Geräthschaften.



Autoclaven, Hochdruck-Digestoren (System Muencke). Wasserzählergebläse (System Muencke).

Stativ, Gefas, Gaslampe.

Gasometer von Glas und Metall.

Analytische u. technische Präzisions-Waagen und -Gewichte.

Normal-Instrumente.

Ariometer, Thermometer aus Normalglas.

Normal-Büretten, Pipetten, Messkolben.

Apparate für wissenschaftliche Bodenuntersuchung.

Apparate für technische Gasanalyse.

Wasser-Luftpumpen (System Muencke).

Trockenkästen, Wasserkübler, Laboratoriums-Feuergriffe.

Bacteriologische Apparate.

Mikroskopische Utensilien.

Neu:

Colorimeter nach Prof. Dr. König zur Bestimmung des Ammoniaks der salpigen Skala und des Eisens im Wasser.

Exsiccatores nach C. Reinhardt. Gesetzlich geschützt.

Benzin-Bunsenbrenner u. Benzин-Verbrennungsöfen.

Analysentrichter.

Schlüttelapparate nach Prof. Wagner.

Scheidehahn nach Hauenschmid.

Gesetzlich geschützt.

Araeometer zur Bestimmung des spec. Gew. von 2,000 bis 3,400.

Ausführliche illustrierte Preis-Verzeichnisse

Jahrgang 1900 stehen Interessenten zur Verfügung.

A. Haak vorm. W. Haak-Jena

(gegr. 1867)

Institut zur Anfertigung
chemischer, physikalischer und meteorologischer
Apparate und Instrumente.

(Langjähriger Lieferant erster Institute und Firmen,
als Carl Zeiss, Jena etc.)

Specialitäten:

Feine wissenschaftliche Thermometer mit
und ohne Prüfungsschein der Physikal-
Techn. Reichsanstalt, Abth. II, Charlotten-
burg, aus Jenaer Normal- u. Borosilicat-
glas 59 III;

Thermometer für speziell chemische Zwecke
nach *Anschütz, Gräbe-Allihn, Zincke* etc.
in unübertroffener Zuverlässigkeit;

Thermometer für Kältemischungen bis
— 200° C.

Thermometer für Temperaturen bis + 550° C.

(Alle chemischen Thermometer über + 150°
sind unter Stickstoffdruck gefüllt, um das
Zerreissen und Oxydiren des Quecksilbers in
höheren Temperaturen zu verhindern);

Gefäßbarometer mit automatischer Null-
punkteinstellung, eigene Construction
(D. R. G. M. 76 953).

Ferner:

**Volumetrische Messinstrumente — Elektrische
Apparate** nach *Geissler, Crookes, Hittorf,
Puluj, Hertz, Lenard, Röntgen* etc.

Geissler'sche Röhren zur Spectralanalyse
zeichnen sich aus durch höchste Reinheit
des Spectrums und längste Gebrauchs-
dauer.

Illustrierte Preislisten zu Diensten.

Gefäß des Barometers nach Haak mit constantem Nullpunkt
(D. R. G. M. 76 953).



Glühlämpchen niedriger Spannung.
Geimler'sche Röhren, Spectral-Röhren etc.
Glasinstrumente u. Glas-Apparate
für wissenschaftlichen, elektro-physikalischen
und chemischen Bedarf.



Ältere Jahrgänge von Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie werden zu kaufen gesucht. Offerten unter L. L. 1268 durch die Annonen-Exped. v. Rudolf Messe, Frankfurt a. M.

Bestes galv. Element
für physik.-chemische Laboratorien.
II. Referenzen.
Brochüre gratis.
Umbreit & Matthes,
Leipzig-Pl. II.

Wattstundenzähler.

System Aron für Gleichstrom, ein- u. mehrphasigen Wechselstrom.
Seit 15 Jahren eingeführt, über 100 000 Apparate in Betrieb.

Erster Preis Paris 1889 und 1891.



Umschaltzähler
gehen und reguliren automatisch, messen gleichmässig richtig bei geringster und höchster Belastung, bedürfen keinerlei Wartung, sind plombirt versandfähig, sind unabhängig von äusseren magnetischen Einflüssen, sind unabhängig von der Phasenverschiebung, sind unabhängig von der Polwechselzahl, zeichnen sich durch äusserst geringen Energieverbrauch aus.

H. ARON.
Elektrizitätszählerfabrik G. m. b. H.
BERLIN W. 35, Lützowstr. 6.

MAX COCHIUS

Berlin S., Ritterstr. 113.

Gezogene Röhren ohne Löthnaht

aus Messing, Tombak, Kupfer, Neusilber, Aluminium etc.

Specialität: Präzisionsrohre bis 400 m/m.

Profile, Rund-, Flach-, Winkelmessing.

Metall-Bleche und -Drähte. Schlagelöthe.

Continentale JANDUS, Electr. A.-G.

in Brüssel. Fabrik: Rheydt (Rheinprovinz).



JANDUS

D. R.-P. No. 96969, 93470, 90111.

Bogenlampe.

Einzige Lampe mit luftdichtem Abschluss.

Kein Feder-, Uhr-, noch Laufwerk. ~~Kein~~
Vor Nachahmungen wird gewarnt.

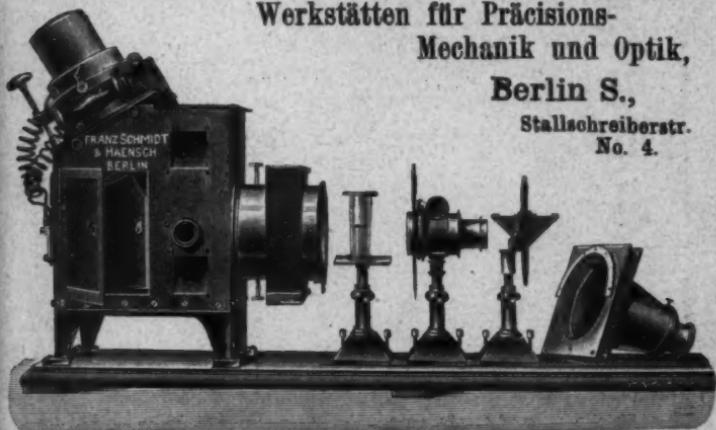
Nicht zu verwechseln mit Nachahmungen

Dauerbrandlampen etc.

Franz Schmidt & Haensch,

Werkstätten für Präzisions-
Mechanik und Optik,

Berlin S.,
Stallschreiberstr.
No. 4.



Polarisations-Apparate, Spektral-Apparate, Spektrometer,
Photometer, Spektral-Photometer, Colorimeter, Refraktometer,
Projektions-Apparate mit sämtlichen Neben-Einrichtungen (optische
Bänke etc.), mikrophotographische Apparate, Ables-
Fernrohre und -Mikroskope etc. etc.

Prospecte gratis und franco.

Wissenschaftliche und technische Instrumente
für
elektrische und magnetische Messungen
liefern

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln
reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes
Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch-
französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält ins-
besondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit,
alle Arten von

**Widerstands-Messinstrumenten,
Normalien**

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt,
sämtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruirten Apparate,
neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler
für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgrösse.

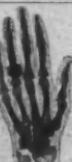
Louis Müller-Unkel
Braunschweig,
Rebenstr. 13.

Glastechnische Werkstätte.

Gegründet 1888. Specialitäten:

Lichtelektrische Apparate — Tesla-Apparate —
Transformatoren nach Elster u. Geitel. Geissler'sche
— Crookes'sche — Röntgenröhren. Spectralröhren.
Glaspräzisionsinstrumente.

Vacuum-Röhre
mit wassergekühlter
Antikathode
zur Erzeugung von
Röntgenstrahlen
mit Wehretz-Unterbrecher nach
Angabe des Professor Dr. med. E.
Grunmach. Tesla-, Crookes'sche
und Geissler'sche Röhren.
Myl. Ehrhardt,
Berlin N., Linienstr. 112 k.



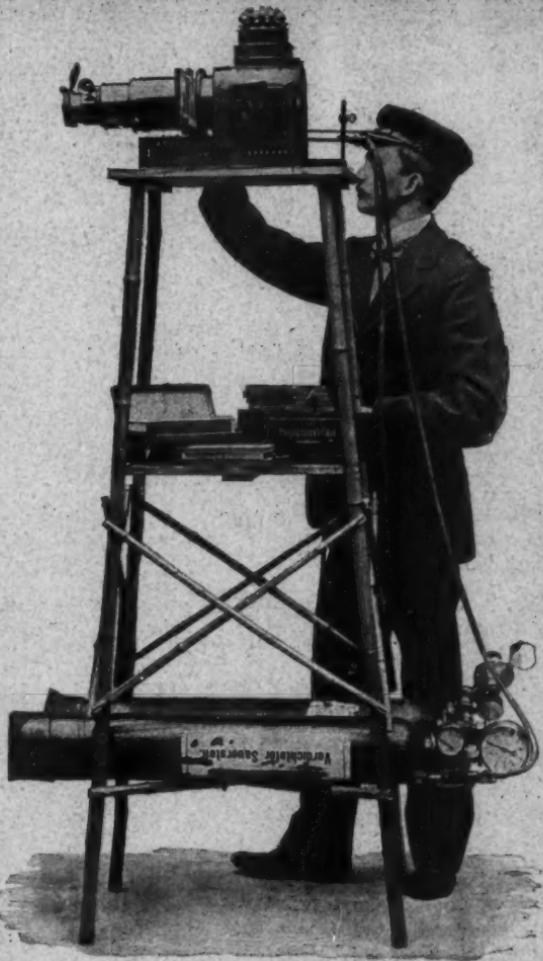
Verlag von Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Ein treffliches Buch ist die

Anleitung zum Glasblasen
von Prof. Dr. H. Ebert.

2. Auflage. 1897. M. 2.—

Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen,
welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen
wie beim Unterricht gesammelt hat, haben
ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht,
die Anleitung zum Glasblasen in die Form
eines systematischen, aus fünf Übungsstufen
bestehenden Unterrichtskurses zu bringen,
welcher alle im Laboratorium gewöhnlich zur
Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten
berücksichtigt.



Unger & Hoffmann

Gegründet
1878

Dresden-A. 16

Gegründet
1878

Projektions-Apparate

Bilder, Auffangschirme, riesige Lager.

— Reich illustr. Kataloge zu Diensten. —

Physikalische Apparate.

Apparate nach

Röntgen, Marconi, Hertz, Tesla, Thompson, Zickler etc.

in vollkommenster, mustergültiger Ausführung und von
garantiert tadellosen Leistungen.

Neu:

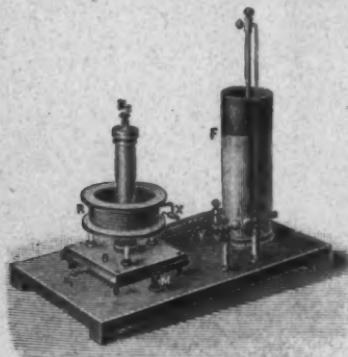
Elektrolytischer Unterbrecher

nach **Dr. Wehnelt**,

construit von Ferd. Ernecke,
bis zu 3000 Unterbrechungen pro
Sekunde, mit Gleich- u. Wechsel-
strom zu betreiben.

D. R.-P. angemeldet.

Preislisten u. Prospekte gratis.



Ferdinand Ernecke.

Hoflieferant Sr. Majestät des Deutschen Kaisers.

Mechan. Werkstätten mit Elektromotorenbetrieb.

Begründet 1859.

Berlin SW., Königgrätzer Str. 112.



Specialfabrik
elektrischer Messapparate

von
Gans & Goldschmidt,

Berlin N. 24, Auguststr. 26.

Aperiodische Präzisions- und technische

Volt- und Ampèremeter,

„Hitzdrahtinstrumente“,

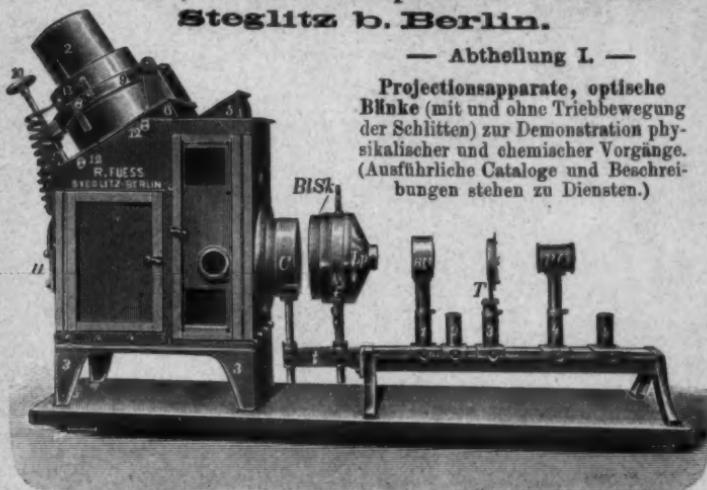
Taschenvoltmeter,

Galvanometer — Rheostaten,

Messbrücken — Isolationsprüfer.

R. Fuess, mechanisch-optische Werkstätten. Steglitz b. Berlin.

— Abtheilung I. —



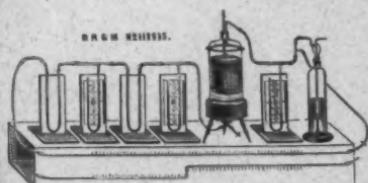
Projectionsapparate, optische
Blinke (mit und ohne Triebbewegung
der Schlitzen) zur Demonstration physi-
kalischer und chemischer Vorgänge.
(Ausführliche Cataloge und Beschrei-
bungen stehen zu Diensten.)

Spectrometer, Quarzspectrographen nach Schumann, Gitterspectro-
graphen eigener Construction, Heliostaten, Kathetometer etc. etc.
(Siehe auch das Insertat im vorigen Heft.)

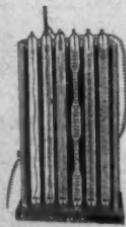
— Sämtliche Instrumente meist am Lager. —

RICHARD MÜLLER-URI

BRAUNSCHWEIG, Schleinitzstrasse 19.



Stromdemonstrations-Apparat.



Vacuum-Scala.

Vibrator-
Apparat
nach
Mc Farlan-
Moore.



Neueste Vorlesungs- und
Laboratoriums - Apparate
in vorzüglichster Ausfüh-
rung, u. a.:

Röntgen - Rohr
für schwachen Strom,
D. R. G. - M., Strom-Demon-
strations - Apparat nach
Prof. Möller u. Schmidt,
Vacuum-Scala nach Cha's

R. Cross, Mac Farlan
Moore - Apparat und
Leuchtröhren, modifizirt,
Spectral - Röhren (Argon,
Helium), Arons' Röhre
und Bogenlampe,
Capillarlichtröhren,
Vacuum-Röhren nach
Geissler, Crookes u. s. w.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fortigt als Spezialität:

Grosse Funken-Induktoren

in höchster Vollkommenheit und gegen Durchschläge gesichert, von 100—1000 mm Schlagweite, mit Platin- und Quecksilber-Unterbrecher.

Neuheit: Rotirender Quecksilber-Unterbrecher für grössere Induktoren.

Dieser Apparat funktionirt vorzüglich und arbeitet ohne Spritzen. Er eignet sich speziell für Röntgen-Aufnahmen sowie Durchleuchungen, seine Schnelligkeit ist in weiten Grenzen regulirbar.

Neue, vorzügliche Röntgen-Röhren.

Praktische Stative für dieselbe, mit schwerem Eisenfuss, langer isolirender Klemme, gestattend, die Röhre jedem Körpertheil beliebig zu nähern.

Kryptoskope in verbessörter, sehr bequemer Anordnung.

Neu! Wechselstrom-Unterbrecher

mit dem man jeden Funkeninduktor ohne irgend welche Transformation durch Wechsel- oder Drehstrom betreiben kann. Es wird derartiger Strom eingeführt und man kann ohne Weiteres aus dem Induktor intermittirenden Gleich-Strom entnehmen. Patente in allen Kulturstaaten angemeldet. Preis des Unterbrechers: 160 M.

Elektrolyt-Unterbrecher

nach Dr. Wehnelt, Charlottenburg, sowie dazu geeignete Funkeninduktoren, die bei 85—110 Volt-Spannung die volle Funkenlänge geben.

Neu! Röntgenröhren, Neu!

speziell für den Elektrolyt-Unterbrecher hergestellt. Dieselben ermöglichen Beckenaufnahmen in 10—20 Sekunden.

Selenzellen für lichtelektrische Versuche und Lichttelegraphie in guter, für Demonstrationszwecke sehr geeigneter Ausführung.

Vakuumempfänger nach Prof. Zickler für Licht-Telegraphie.

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Kromoskope für Projektion von Gegenständen und Landschaften in vollen Naturfarben.

Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angesetzter optischer Bank.

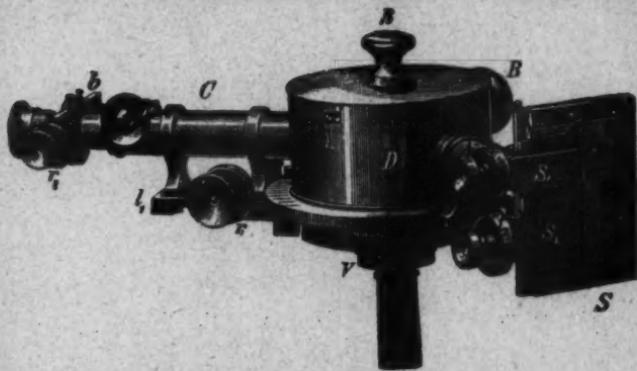
Durch einfache, aber vortheilhafte Anordnung ist es möglich, einen derartigen Apparat mit guter Optik schon zu sehr mässigem Preise zu liefern.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung.

Referenzen von Universitäten, technischen Hochschulen, Gymnasien, Realgymnasien etc. stehen zu Diensten. Bis jetzt sind ca. 350 Einrichtungen geliefert worden.

Spezial-Listen auf Wunsch.

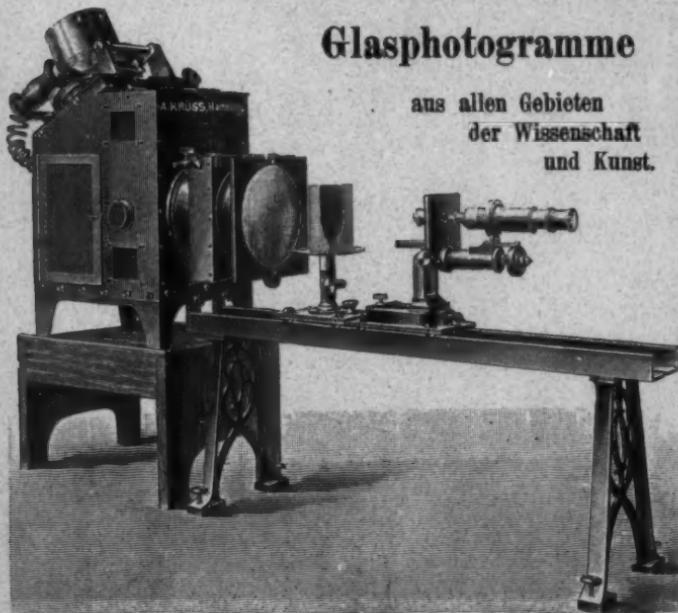
Spectral-Apparate und Photometer.



Projections-Apparate

Glasphotogramme

aus allen Gebieten
der Wissenschaft
und Kunst.



Optisches Institut von **A. Krüss**

Inhaber: Dr. Hugo Krüss.

HAMBURG.

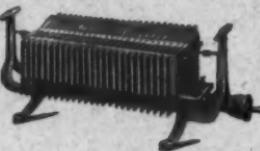
Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vortheilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Constante electro-motorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch.

Hoher Nutzeffekt.



Keine Dämpfe
kein Geruch.

Keine Polarisation, da-
her keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen
ausgeschlossen.

Alleiniger Fabrikant: Julius Pintsch, Berlin O., Andreasstr. 72/73.
Niederlage auch bei E. Leybold's Nachf., Cöln a. Rhein.

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und Gleichmässigkeit einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und Röntgen-
aufnahmen, für Aufnahmen fliegender Geschosse, Microphotographie
und Spectralphotographie. — Orthochromatische Platten, Abzieh-
platten für Lichtdruck, Celluloidfolien. — Rollfilms für Tageslicht-
cameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

vormals Dr. C. Schleussner in Frankfurt a. M.



Optisches Institut.

C. REICHERT

Wien,

VIII, Bennogasse 24 u. 26

Specialität:

Mikroskope I. Qualität

beeht sich mitzutheilen, dass er-
schienen sind:

Hauptkatalog Nr. 22 üb. Mikroskope,
Mikrotome, Hämometer, Ferro-
meter etc.

Specialkatalog Nr. 1 üb. Polarisations-
apparate zur quantitativen Be-
stimmung des Rohr- u. Trauben-
zuckers.

„ Nr. 2 über Projections-Apparate
für physikalische Zwecke.

„ Nr. 3 Mikrophotogr. Apparate.

„ Nr. 4 über Projections-Apparate

für mikroskopische Zwecke.

Die Kataloge werden den P. T.
Interessenten auf Verlangen gratis
und franco zugesendet.

A. E. G.-Röntgen-Apparate.



Turbinen-Quecksilber-Unterbrecher für Gleichstrom

mit beliebigen Unterbrecher-Zahlen.

Combiniert mit Telegraphen-Taster für Funken-Telegraphie.

für Wechselstrom

beliebiger Spannung und Periodenzahl, für Induktionsbetrieb
und elektrolytische Arbeiten an Wechselstromnetzen.

Funken-Induktoren • Röntgen-Röhren

Widerstände • Schalttafeln • Leuchtschirme • Verstärkungsschirme
und sonstiges Zubehör.

Prospecte und Anschläge kostenlos.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft
BERLIN.

Keiser & Schmidt
Berlin N., Johannisstr. 20.

Ampèremeter und Voltmeter

nach Deprez-d'Arsonval, D. R.-P.

Funkeninduktoren, Condensatoren, Spiegelgalvanometer.

Thermo-Element

nach Angabe des Herrn Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer

zum Messen von Temperaturen bis 1600° Celsius.

Galvanometer

zu Linde'schen Kältemessungen.

— Preisverzeichnisse kostenfrei. —

Brüssel 1888, Chicago 1893, Erfurt 1894:
Vorzüglichkeitspreise und höchste Auszeichnungen.

Ephraim Greiner, Stützerbach (Thür.)

(Inhaber: Bieler, Greiner & Kühn)

Glas-Instrumenten-, Apparaten- u. Hohlglas-Fabrik.

Fabricirt und liefert aus Glas von vorzüglich chemisch-technischer
Beschaffenheit als Spezialitäten:

Apparate u. Instrumente jeder Art für Chemiker, Physiker, Aerzte, Pharmaceuten, Techniker, allgemein Fabrikgebrauch, zur technischen Gasanalyse, zur Massenanalyse, zur Prüfung u. Untersuchung von Milch etc. — Patent-Kühlapparate nach Dr. Ferd. Evers. Glashähne D.R.G.M.

Neu! Gealechte chem. Messeräthe nach Vorschrift d. K. Normal-Aich.-Com. Gealechte Thermo-Alkoholometer nach Gewichtsprozenten u. Thermo-Ariometer f. Mineralöle n. specif. Gewicht, mit Aichscheinen.

Normal- sowie chemische Thermometer aus Jenas Normal- und Bero-

stikatglas, mit und ohne amtlichen Prüfungschein.

Waagen für alle speziellen Flüssigkeiten der Alkohometrie, Ariometrie, Saccharometrie etc.

Thermometer für alle Zwecke, Quecksilber-Barometer u. Barometer-

röhren.

Glasröhren u. -Stäbe. In der Glashütte gefertigte Hohlglasartikel.

Horn- u. Beinwaaren, Platin- u. Formellangeräthe, Stative u. Aus-

rüstungsartikel.

Analysen-, Brief-, Hand-, Hydrostatische, Précisions- u. Tarifwaagen,

sowie Gewichte, geaicht u. ungeaicht, bester Qualität, zu Fabrikpreisen.

Exakte Export nach allen Ländern. Mäßige

Ausführung. Kataloge auf Wunsch franco. Preise.

Siemens & Halske A.-G.

Berliner Werk

Berlin S. W., Markgrafenstrasse 94

Wissenschaftliche und technische Messinstrumente

Zeiger- und Spiegelgalvanometer

**Messbrücken zur Bestimmung von Widerständen,
Temperaturkoeffizienten und der Leistungsfähigkeit
von Metallen**

sowie zur Messung von Normalwiderständen

Kompensationsapparate

Zweigwiderstände und Dekadenwiderstände

Kondensatoren

Röntgen-Einrichtungen

Funkeninduktoren

**Deprez-Unterbrecher. Motor-Unterbrecher
Quecksilberwippe. Wehnelt-Unterbrecher**

Apparate

zu

Marconi- und Tesla-Versuchen

Ozon-Anlagen

für Laboratorien und technische Betriebe

Einrichtungen

für

Elektrochemische Laboratorien

Physikalisch-mechanisches Institut

von

Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.

Präcisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität,
Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.

(Preisverzeichniss, reich illustriert, gratis.)

Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau i. Thür.

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläserei, Hohl-, Flach-
u. Spiegelglasschleiferei, Holzwarenfabrik, Mechan.
Werkstatt, Schriftmalerei u. Emaillir-Anstalt
fabrieiren:

Chemische, elektrochemische und physikalische
Apparate und Utensilien.

Vollständige Einrichtungen

von
Laboratorien für Universitäten,
höhere Lehranstalten, Schulen,

Fabrikslaboratorien des chemischen Grossbetriebes.

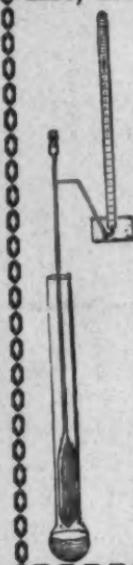
Hochgradige Thermometer u. Glasinstrumente
für Wissenschaft und Technik in allen Ausführungen.

Grosses Lager chemischer Messgeräthe.

Äräometer für alle speciellen Flüssigkeiten.

—+— Exacte Ausführung. Mässige Preise. —+—

— Eigenes chemisches Laboratorium. —



Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

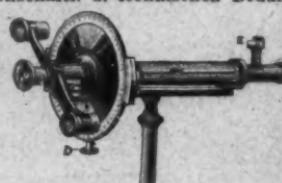
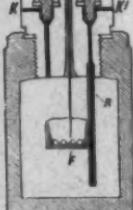
in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf

Neu!

Neu!

Calorimeter

nach Berthelet-Mahler,
verbessert nach Dr. Kroeber
(gesetzlich geschützt).



Julius Brückner & Co.,

Ilmenau in Thüringen,

Hohlglas-Hüttenwerk, Hohl- und Fischglas-Schleiferei,
Holzbearbeitung mit Motorbetrieb, Lampenbläserei, Schilder-
malerei und Mechanische Werkstätten,

fabrizieren

Glasinstrumente für chemische,
pharmaceutische, physiologische und bak-
teriologische etc. Zwecke.

Apparate zu Vorlesungen über Experimental-Chemie.

Vollständige Ausstattung chemischer Laboratorien.

Lichtelektrische Apparate — Geissler'sche —
Crookes'sche und Röntgenröhren.

Spectralröhren.

Glaspräzisionsinstrumente.

Barometer, Aräometer, Thermometer für Wissenschaft und
Technik mit und ohne amtlichen Prüfungschein.

— Tadellose Ausführung aller einschlägigen Apparate. —



PAUL GEBHARDT

Mechaniker und Optiker

(Inhaber der Berliner Lehrmittel-Anstalt)

Permanente Lehrmittel-Ausstellung.



BERLIN C.,

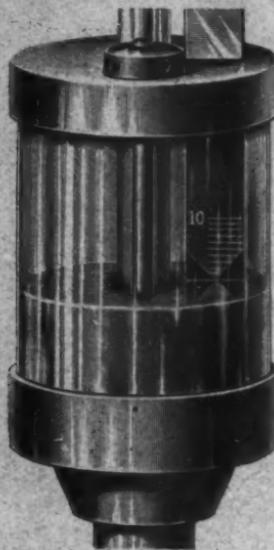
Neue
Schönhauser Str. 6.



Reichenbachsche
Institut für
Technische
Kunst und
Handwerk

Fabrik und grösstes Lager sämtlicher physikalischer, elektrischer,
optischer, chemischer Lehrapparate.

Lambrecht's Barometer



ist das einzige Barometer, welches bis auf $\frac{1}{100}$ mm genau in vollständig gebrauchsfähigem Zustande per Schiff, Bahn und Post unter Garantie der guten Ueberkunft sich versenden lässt.

Ein bekannter Fachmann schreibt in einem Kapitel über **Wert und Kennzeichen eines brauchbaren Barometers**:

„Hoffen wir denn, dass das solide wertvolle Instrument, versichert durch die zahlreichen Neuerungen Lambrech'ts, wieder zu verdienten Ehren kommt, den Erwachsenen zu vielseitigem Nutzen, der Jugend zu ernster Belehrung. Denn es ist nicht einzusehen, warum die Jugend, die doch mit allerlei buntem, zum Theil nur theoretischem, „zum Theil gar nutzlosem Wissen vollgepfropft wird, nicht schon von früh an in die Kenntniss der atmosphärischen Vorgänge eingeführt wird, die doch täglich für jeden Menschen von der handgreiflichsten Wichtigkeit sind. Vollends unbegreiflich ist es, wie die physikalischen Zimmer der höheren Schulen eher mit den fernstliegenden Apparaten ausgestattet werden, als mit **Barometer** und **Hygrometer**, die allein schon den reichsten Stoff zur Schulung des Geistes und zum Erwerb bedeutsamvoller Einsichten darbieten. Vermuthlich würde längst die Hygiene und die Heilkunde diejenigen Kenntnisse von dem Einflusse des Luftdrucks und der Luftfeuchtigkeit auf zahlreiche Krankheitserscheinungen besitzen, zu denen in der neuesten Zeit einzelne Forcher den Grund gelegt haben, wenn der Medicinier schon als Gymnasiast mit jenen Grössen besser vertraut gewesen wäre.“

Prof. Dr. H.

Illustr. Prosp. über noch andere interessante Neuheiten zu Diensten.

Die Beschaffenheit der Luft, die für das **kommende Wetter** in Frage kommt, wird wesentlich durch ihren Gehalt an Wasser bedingt. **Gewitter, Regen und Sonnenschein, Nebel, Schnee, Reif** etc., auch **Kälte** und **Wärme** sind von der Trockenheit oder Feuchtigkeit der Luft abhängig.

— Lambrecht's Polymeter —

gibt über sämmtliche Fragen, die man über die Beschaffenheit der Luft erheben kann, erschöpfende Belehrung und ermöglicht mit Hülfe der Troska'schen Wetterregeln einzig zutreffende Schlüsse auf den weiteren Verlauf des Wetters.

Das Polymeter zeigt ohne weitere Hilfsmittel: 1) Temperatur (Thermometer aus Jenaeer Glas), 2) Thaupunkt, 3) Dunstdruckmaxima, 4) jeweiligen Dunstdruck, 5) Gewicht des Wassers pro Kubikmeter, 6) Relative Feuchtigkeit in Procenten, 7) Differenz von Thaupunkt und Temperatur, den wichtigsten Factor für **Vorausbestimmung des Wetters**, 8) den sogen. „Punkt der Milde“ nach Dr. Fleischer.

Beschreibung und Anerkennungen zu Diensten.

— Preis in einfachster Ausstattung 20 Mark. —

Wilhelm Lambrecht, Göttingen.

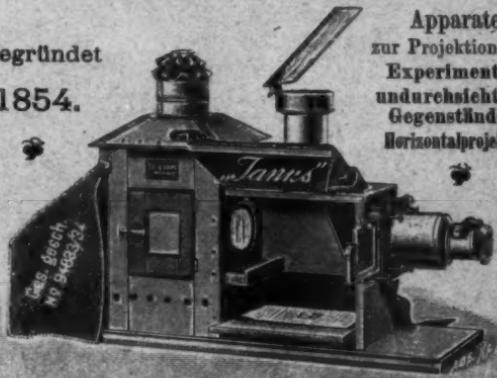
Ed. Liesegang, Düsseldorf.

Specialfabrik für Projektionsapparate.

— Elektromotoren-Betrieb. —

Gegründet

1854.



Apparate
zur Projektion von
Experimenten,
undurchsichtigen
Gegenständen.
Horizontalprojektion.

Projektionsapparate.

Zubehörteile: Kalklicht für komprimierte Gase, Sauerstoff mit Leuchtgas, Äther, Wasserstoff. Sauerstoffgasometer zur Selbstherstellung des Gases. Acetylenapparate. Elektr. Bogenlampe „Volta“ erleichtert das sonst schwierige Centrieren des Lichtpunktes bei mikroskopischer Projektion. Projektionsmikroskope u. Polariscope nebst Präparaten. Laternbilder aus allen Gebieten der Kunst und Wissenschaft. Lager 30 000 Stück.

— Anfertigung von Apparaten nach speciellen Angaben. —

Kataloge auf Wunsch gratis und franko.

Referenzen zu Diensten.

Ed. Liesegang, Düsseldorf.

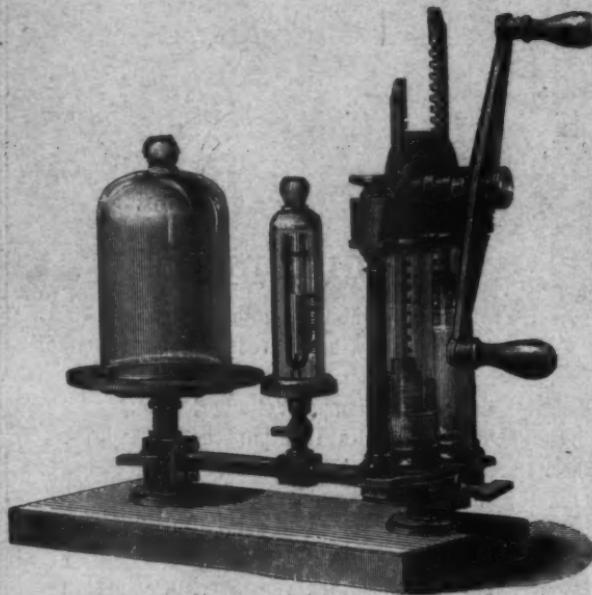
E. Leybold's Nachfolger

Köln a. Rh.

Mechanische Werkstätten

zur Anfertigung

Physikalischer Apparate.



Neuer illustrierter Katalog mit über
3400 Nummern und mehr als 1200 Abbildungen
wird auf Verlangen zugesandt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

